

PDP용 Ag전극 페이스트의 Bi계 프릿 제조 및 특성

김형수 · 최정철 · 이병욱* · 최승철

아주대학교 재료공학과, * 아주대학교 기계공학과

Preparation and Characterization of Bi based frit for Ag Electrode in PDP Application

Hyung Soo Kim, Jung Chul Choi, Byung Ohk Rhee* and Seung Chul Choi

Department of Materials Science and Engineering, Ajou University, Suwon-Si 442-749, Korea

*Department of Mechanical Engineering, Ajou University, Suwon-Si 442-749, Korea

초 록: PDP전극용 Ag전극 페이스트의 프릿으로 기존의 Pb-based 프릿을 대신 할 수 있는 Bi-based 조성의 새로운 유리조성의 가능성을 검토하였다. PDP디스플레이 응용을 위해 프릿의 저융점화 및 열팽창계수 제어를 행하였고, 이를 전극 페이스트 제조에 적용하여 스크린 프린팅된 전극을 평가하였다. Bi_2O_3 를 50-60wt%이상 첨가된 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 계 조성의 프릿은 연화점이 400~480°C, 열팽창계수가 $7.31\sim 10.02 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 이며, 전극의 단자저항은 4.1~4.8 Ω 이었다. 본 연구에서 새로이 개발된 Bi계 프릿 조성은 Pb계 조성의 프릿에 상당하는 물성을 얻을 수 있었으며, 이를 전극용 페이스트에 적용한 결과, 전극 프린팅에서 퍼짐성과 균일성이 우수하였다. PDP전극용 무연, 무 알칼리 프릿으로 Bi계 조성의 적용가능성을 확인할 수 있었다.

Abstract: A new type of Bi based glass frit was developed for Ag paste in PDP applications and its properties are compared with the commercially used Pb based glass frit. After optimization of the properties of Bi based frits for PDP application such as the softening temperature and the coefficient of thermal expansion (C.T.E), the screen printed electrodes prepared with the Bi based frit contained Ag paste were characterized. In $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ glass system with the more than 50% of Bi_2O_3 , the softening temperature, the thermal expansion coefficient and the line resistivity was 400~480°C, $7.31\sim 10.02 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ and 4.1~4.8 Ω , respectively. Properties of the Bi based frits are comparable with the Pb based frits. A printability and a uniformity of the Bi based frits were excellent in screen printed Ag electrode. The Bi based frit system is an excellent candidate material for Pb free and Alkali free frit in PDP applications.

Keywords: glass frit, Bi based glass, Pb free glass, Alkali free glass, Ag paste, PDP

1. 서 론

여러 디스플레이 중에서 가장 주목받고 있는 것 중에 하나인 PDP에서는 다양한 유리재료가 사용되고 있으며, 그 중에서 저융점 유리의 적용은 전면과 후면공정에서 투명유전체 및 격벽, 전극용 프릿 등에 적용되고 있다. 이러한 저융점 유리분말 조성은 납을 주 성분으로 한 유리가 많고, 이에

대해 이미 많은 연구가 진행 되어왔다. 그리고 디스플레이 등에서 가장 일반적으로 사용되는 전극용 Ag페이스트에도 PbO를 주 성분으로 하는 프릿이 꼭 함유되어있다. 많이 사용되는 것으로 PbO를 주 성분으로 PbO-SiO₂-P₂O₅, PbO-B₂O₃계 프릿이 있고, 납을 포함하지 않는 프릿으로는 P₂O₅-ZnO, SiO₂-B₂O₃계 프릿 등이 있다.¹⁾ 그러나 PbO는 인체나 환경적으로 매우 유해한 물질이기 때문에 현재

세계 각국에서 적극적인 규제대상이 되어가고 있다. 저용접화를 위해 포함된 Li, Na, K 등 알칼리 금속이온이 함유된 재료는 사용 시, 전계부하에 따른 이온들의 고속이동이 시스템에 좋지 않은 영향을 미칠 수가 있다. 또한 P_2O_5 -ZnO계 유리에는 유리형성물질인 P_2O_5 를 다량 함유하고 있기 때문에 기계적 강도가 떨어지고 열팽창계수가 커지며 P_2O_5 계 유리의 결점인 발포현상의 발생과 전계 인가하에서의 이동도 상승 등 많은 문제점을 가지고 있다.²⁾ 현재 환경유해성 물질로 그 규제가 엄격해지는 PbO를 포함하고 있지 않고, 전자부품에 유해한 알칼리 금속이온을 함유하지 않는 새로운 조성의 무연, 무알칼리 프린트로 PDP를 포함해 많은 전극용 Ag 페이스트에 적용시킬 재료 개발에 대한 연구가 진행되고 있다.³⁾ Fig. 1은 PDP의 구조를 측면에서 도시한 그림이다. 전면기판에는 크게 sustain전극, 투명유전체, MgO보호막을 형성하고 후면기판에는 어드레스전극 유전체, 격벽, 형광체로 이루어져 있다. 배면유리 및 격벽에 의해 cell이 분리되고 그 내부에 Ne가스에 Xe, Ar을 소량 첨가하여 음극과 양극에 의한 전압을 통해 발생된 자외선이 격벽주위의 형광체를 반사시켜 발생되는 빛을 이용하는 원리이다.

이에 본 연구에서는 환경적으로 매우 유해한 PbO 대신 유해성이 비교적 적은 Bi_2O_3 를 주 조성으로, 전이점과 용점이 가장 낮은 조성을 바탕으로 2가지의 대표적 조성에 대하여 그 적용 가능성을 검토하였다.

2. 본 론

2.1 유리분말의 제조

PbO와 Bi_2O_3 를 각각 주 조성으로 하는 유리를 제조하기 위하여 시약은 모두 순도 99.9% 이상의

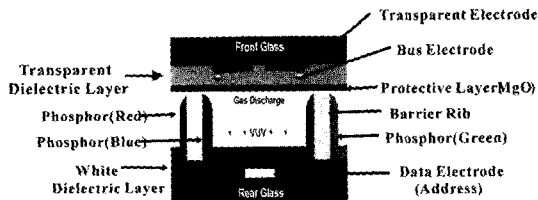


Fig. 1. The side view of AC PDP

Table 1. The Composition of Pb and Bi-based glass (wt%)

	PbO	Bi_2O_3	SiO_2	ZnO	B_2O_3	Al_2O_3
Pb-A	45-50	-	30-40	1-5	1-5	1-10
Pb-B	50-60	-	5-15	5-10	1-5	5-10
Bi-A	-	80-90	1-10	5-10	0.5-5	5-10
Bi-B	-	60-70	20-30	1-10	1-10	5-10

PbO, Bi_2O_3 , B_2O_3 , SiO_2 , Al_2O_3 , ZnO를 각각의 조성비에 맞추어 무게를 측정 한 후 이소프로필렌을 용매로 24시간동안 습식 불밀링한 후 건조시켜 균일 분말을 얻는다. 백금도가나는 Bi_2O_3 와 화학적 반응에 민감하므로 알루미늄이나 도가니에 혼합분말을 넣어 SiC 발열체 전기로에 1050~1100°C에서 2시간 동안 충분히 용융시킨 후 순수 속에서 급랭하여 유리를 제조하였다. 제조된 유리를 약 24시간 불밀링으로 분쇄하여 270mesh의 체를 통과시킨 후 laser particle size analyzer (Malvern Co., Mastersizer)로 입자분포를 측정하였다.

본 실험에서 대표적으로 비교한 PbO와 Bi_2O_3 를 함유한 유리의 조성을 Table 1에 나타내었다.

Pb-A, B는 일본 A사의 PDP용 Ag 페이스트에 첨가되는 상용 프린트로, 국내에서 다량 수입되어 사용되고 있으며, Bi-A, B는 본 연구팀에서 개발한 새로운 조성의 무연·무알칼리의 프린트이다.

2.2 페이스트 제조

후막공정을 위한 공정온도를 고려하여 열분석으로 전이점이 500°C 이하인 PbO와 Bi_2O_3 조성의 유리분말을 사용하여 주요 전극재료로 쓰이는 Ag 분말과 혼합분말을 제조하였다. 페이스트의 제조공정을 Fig. 2에 나타내었다. 혼합은 페이스트 내의 기포를 제거하고 분말과 비이클(vehicle)과의 젖음 상태(wetting)를 유지하며, 응집된 입자를 분쇄하고 균일화하여 최적의 페이스트를 제조하였다. 비이클은 용매와 바인더로 구성되며 인쇄 시 적절한 점도를 가지는 페이스트를 얻기 위하여 별도의 실험으로 최적의 비율을 정하였다. 유기비이클 제조에 적용하는 용매는 BCA(Buthyl cabitol acetate)와 BC(Buthyl cabitol)를 적정량 혼합하여 사용하였다. 바인더로는 Ethyl Cellulose를 사용하여 용매와 바인더를 80~90°C에서 가열 교반하여 비이클을 제조하였다.⁴⁾

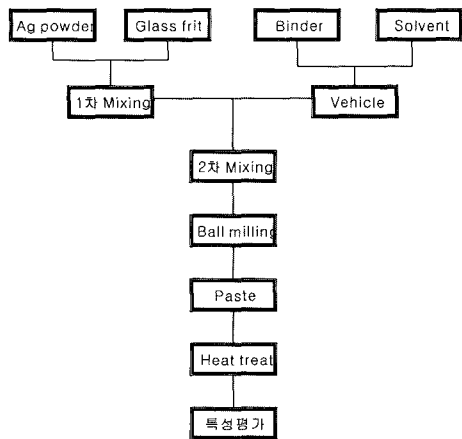


Fig. 2. Paste preparation procedure.

가장 적합한 점도를 찾기 위한 예비실험을 행하여 Ag분말, 프릿, 유기비이클을 3 roll mill로 혼합하여 페이스트를 제조하였다. 제조된 페이스트를 초음파 세정된 알루미늄기판 위에 200mesh의 스크린 프린팅장비로 2 cm×2 cm로 인쇄하였으며 시편의 인쇄 두께의 균일성을 유지하기 위해 ST#400 (10 μm)의 인쇄마스크를 사용했고 인쇄압은 3.0, Snap off는 0.8 mm을 유지하였다. 상온에서 20분간 유지시킨 후, 120°C에서 20분간 건조하였다. 인쇄된 알루미늄기판을 승온 속도 10°C/min로 550~610°C범위에서 15분간 유지하여 Ag전극을 형성시켰다.

2.3 분석 및 물성측정

Bi₂O₃계 저융점유리의 각 전이점, 즉 T_g(유리전이점), T_m(융점)등을 관찰하기 위해서 TG-DTA (SEICO, Exstar 6000)로 열분석을 행하였다. 분석은 백금도가니에 시료 약 10 mg정도를 넣고 5°C/min의 승온속도로 대기중에서 측정하였으며, 표준시료는 Al₂O₃를 사용하였다.

유리 분말의 열팽창계수(α, C.T.E)와 연화점(T_c)을 측정하기 위해서 TMA(SEICO, Exstar 1000)를 사용하여 분석하였다. 유리분말을 가압소결하여 5 mm×5 mm×3 mm의 시편을 제조하여 연마한 후 10°C/min의 승온 속도로 500°C 범위에서 측정하였다. 이 때 사용한 선 열팽창계수의 계산식은 식 1과 같다.

$$\alpha_{0-500^{\circ}\text{C}} = \frac{\Delta l}{l \cdot \Delta T} \tag{1}$$

여기서, α는 평균 선열팽창계수(×10⁻⁶ cm³/°C), Δl은 가열에 의한 길이변화(cm), l은 상온에서 유리질 시료의 전체길이(cm), ΔT는 시료의 길이변화를 측정할 때의 온도차(°C)를 나타낸다.⁵⁾

3. 결과 및 고찰

3.1 열분석

TG-DTA측정결과를 Fig. 3에 나타내었다. 유리의 결정화와 용융점을 시차열분석의 발열과 흡열 반응으로 관찰하였다. 공정상 열처리 온도를 위해 유리질 재료의 각각의 T_g(유리전이점), T_m(융점)등을 TG-DTA(SEICO, Exstar 6000)의 열분석을 하였다. 열분석은 유리 전이점곡선의 하강 기울기와 DTA의 피크를 참조하여 분석하였다. 열분석결과 발열과 흡열반응이 관찰되었다. 현재 외국에서 전량 수입하여 국내 전자업체가 상용중인 Pb계 프릿인 (a), (b)와 Pb free 재료인 Bi계 프릿(c), (d)를 상호 비교한 결과 (a)는 (b)보다 융점이 높게 나타났고, (c) 조성 역시 (d) 보다 높은 유리 전이점을 형성한다. DTA분석 결과 PbO가 주성분인 (a)의 전이점은 510°C 부근이고, (b)는 480°C, (c)는 455°C부근이며, (d)에서는 465°C부근으로 (a)와 (c) 조성의 유리질 재료가 전극페이스트의 프릿용 유리 분말의 전이점 범위 안에 포함되는 것이 관찰되었다.

또한 DTA분석을 통한 연화점은 약 450~490°C 부근에서 형성되었으며 유리제조공정에서 결정화가 발생하지 않아 프릿용 저융점 유리로의 적용 가능성을 찾아 볼 수 있었다.

3.2 열팽창계수 및 연화점

저융점유리의 PDP공정시 중요한 물성 제어중의 하나로, 열팽창계수와 연화점의 최적화 제어가 있다. 일반적으로 전자부품간의 열팽창 계수의 차이가 커지면 가열 혹은 냉각 시에 팽창과 수축에 의해서 피접착물이 떨어져 나가거나 손상될 위험이 있다.⁶⁾ 상용중인 PbO계 물성과 본 연구에서 새로이 제시한 Bi₂O₃계에서 제조한 프릿의 열팽창계수와 연화점을 Fig. 4에 나타내었다. 열팽창계수는 열응력 발생을 방지하기 위해서 소다-라임 유리기판 (8.5×10⁻⁶/°C)과 비슷한 정도의 값을 가져야 한다.⁷⁾ TMA를 이용한 열팽창계수(C. T. E)측정결과

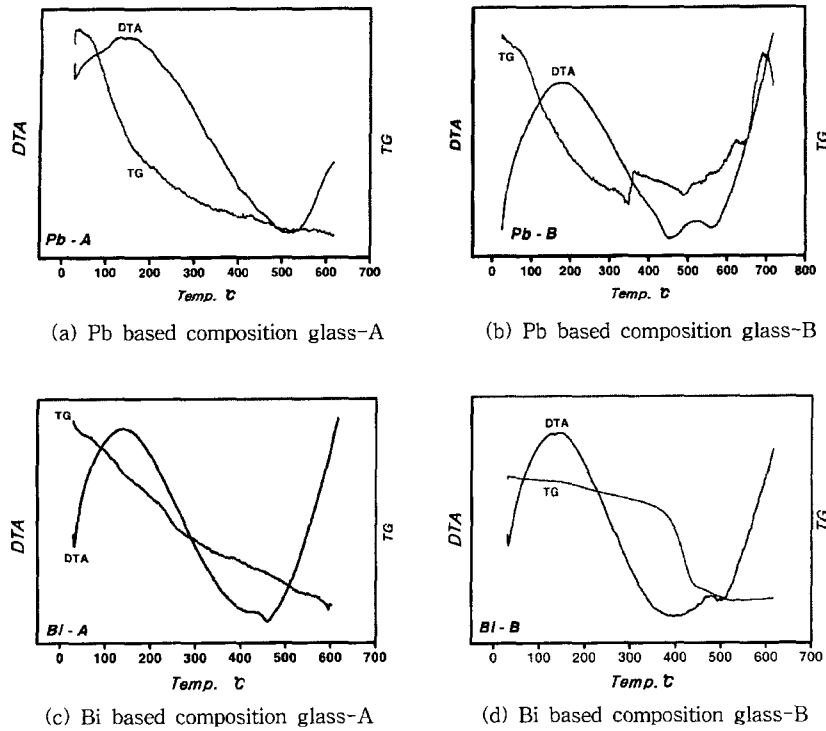


Fig. 3. TG-DTA curve.

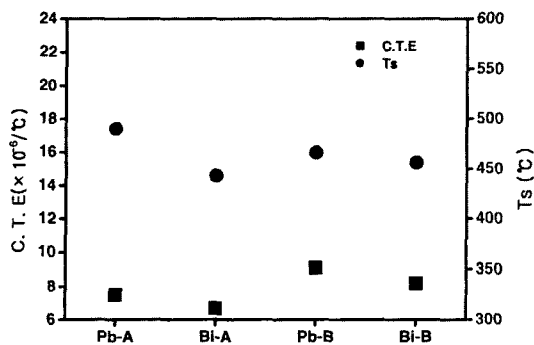


Fig. 4. CTE & Ts curves of the glass system.

PbO계와 Bi₂O₃계 요구물성인 $7\sim 12 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 범위의 값을 보였고, 연화점(Ts)은 450°C 부근에서 약간씩의 차이가 있었으며, 대체적으로 Bi₂O₃계 조성 시편이 PbO계 조성에 비해 약간씩 낮게 나타났다.

3.3 미세구조관찰

프릿용으로 사용될 유리분말의 전이용융점 결과인 유리전이점(TGA)과 열팽창계수(C. T. E) 측

정에서 전극용 페이스트 프릿 요구조건에 적합한 것으로 판단되는 (a) 와 (b)에서 각각 PbO Bi₂O₃를 주 조성으로 사용한 프릿을 첨가한 Ag 페이스트를 스크린 프린팅하여 주사전자현미경(SEM)을 통해 인쇄와 전극 표면을 관찰한 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 인쇄성은 Bi계 프릿과 Pb계 프릿을 사용한 Ag 페이스트 모두 양호한 결과였으며, Bi계 프릿을 적용한 것이 퍼짐성과 균일성 면에서 Pb계 프릿에 비해 더 우수하였다.

미세구조 표면 관찰 결과 대체적으로 Bi계 프릿을 사용한 페이스트의 표면이 Pb계 프릿에 비해 더욱 미세한 입자로서 전체적으로 치밀성이 뛰어나며 균일하게 도포 된 것을 알 수 있었다. 고 배율에서 측정 후 관찰된 사진에서는 Bi계 조성의 프릿으로 제조한 페이스트 입자가 더욱 미세하며 균일하게 도포 된 것을 볼 수 있었다. 이것은 3.4 절에서 논할 전기저항측정결과 Bi계 프릿을 사용한 Ag 전극의 전기저항이 PDP디스플레이 적용에 적합한 물성임을 보여준다.

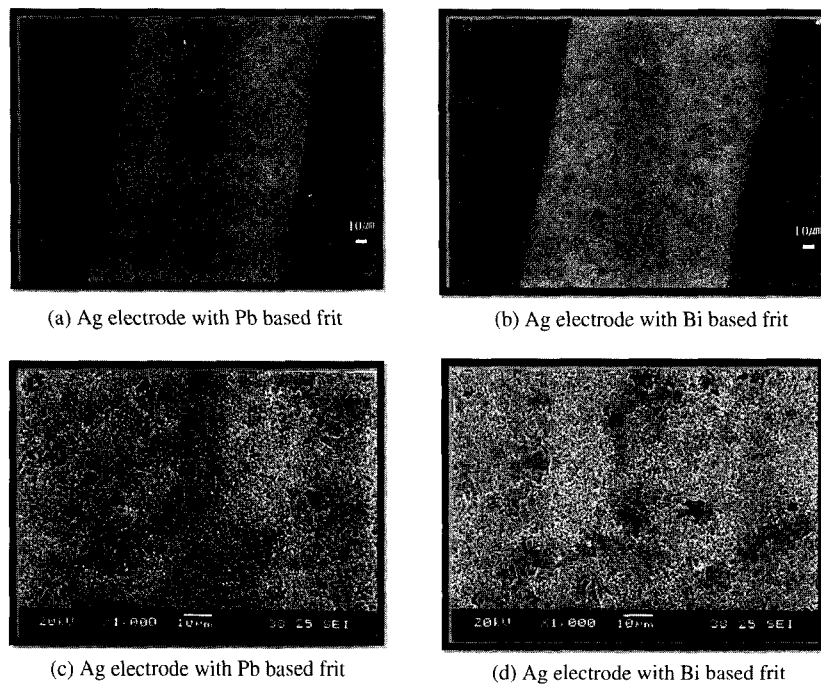


Fig. 5. Microstructure of screen printed Ag electrodes.

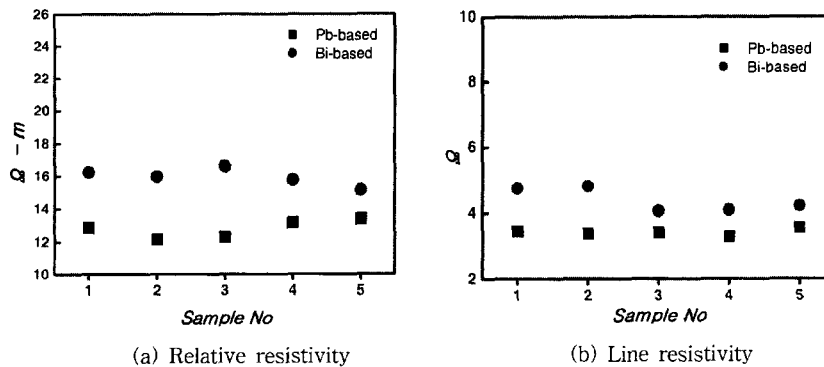


Fig. 6. Electrical resistivity of Ag electrodes.

3.4 저항측정

전극 페이스트(electrode pastes)에서 도전입자인 Ag와 절연입자인 프릿이 고르게 분산되어 소결이 진행된 상태로 도전상과 절연상의 비율에 따라 특정 저항치를 가지게 된다.⁸⁾ 전기저항은 면저항과 단자저항의 각각의 측정 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 면저항은 상용중인 Pb계 프릿을 사용한 것보다 약 2~3Ω 높게 나타났고, 단자저항도 1~2Ω정도 차이를 보였지만 PDP적용시의 요구물성인 5Ω이

하의 범위를 충족시키고 있다. 면저항과 단자저항 측정결과 Bi계의 프릿을 사용한 것이 전기저항이 약간 높으나 전체적인 경향은 비슷하며 이 차이는 도전입자와 전연입자의 비율을 약간 조절함으로써 적용시 충분히 제어 할 수 있으며 Bi계 프릿을 사용한 전극의 저항이 높은 이유는 페이스트제조 시 사용되는 비이클이 기존의 Pb계 프릿의 적용에 의해 개발된 물질이라 Bi계 프릿의 첨가시 유기물질적인 영향으로 저항성면에서 약간의 차이가 나

는 것으로 판단되며 앞으로 이에 많은 연구가 진행되어야 할 것으로 사료된다.^{9,10)}

4. 결 론

본 연구의 Bi계 저융점 유리는 무연, 무알칼리 전자 패키징용 저융점 유리로 PDP용 Ag 전극 페이스트의 새로운 무연, 무알칼리 프리트로 적용을 검토 한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 연화점(T_s)이 450°C 이하인 비교적 낮은 저융점 유리와 열팽창계수(C. T. E)는 $6\sim 11 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 정도의 PDP용 Ag전극 프리트의 요구물성을 충족시키는 무연, 무알칼리 프리트를 제조 하였다.

2. Bi계 프리트를 적용한 Ag페이스트를 스크린 프린팅법으로 도포하여 전극을 제조한 결과, 퍼짐성이 우수하고 형성된 전극은 균일하고 치밀하게 충전된 미세구조를 가지고 있었다.

3. 단자저항과 면저항은 Bi계 프리트를 사용한 Ag페이스트의 전기저항이 Pb계의 프리트에 비해 약간 높게 관찰되었으나, 단자저항은 PDP용 Ag전극 페이스트 전기 저항 요구 물성치인 5Ω 이하이며 구 성성분의 비율에 따라 충분히 제어 가능한 범위의 것이었다.

감사의 글

본 연구는 (주)아이엠디의 지원을 받아 이루어 졌으며, 이에 감사합니다.

참고문헌

1. Development of Glass Paste for application Plasma Display Panels rib (LG Micron report)
2. 박용완, 현부성, “소결법에 의하여 제조된 MgO-Al₂O₃-SiO₂계 결정화 유리에 있어서 SiO₂ 및 P₂O₅ 첨가의 영향”, 요업학회지, 29(6), pp. 431-440(1992).
3. R Morena, “Phosphate Glasses as Alternatives to Pb based sealing Frits”, J. Non-cryst. Solids., pp. 263-265, 382-385(2000).
4. 손용배, “후막재료의 현황과 전망”, 한국요업기술학회지, 12(1), pp. 44-49(1997).
5. 손명모, 박희찬, 이현수, 강원호, “세라믹 Package 봉착용 유리의 결정화에 관한 연구”, 한국재료학회지, 1(4), pp. 42-51(1991).
6. D.A.Uhimann and N. Kvenidl, “Glass Science and Technology”, 2, pp. 169-205(1984).
7. J. S. Park, J. H. Hwang, S. G. Kang, “Properties of As Thick Films Fabricated by using Low Temperature Curable Ag Paste”, Kor. J of Mat. Research, 13, 1, pp. 18-23(2003).
8. 이창식, 정경원, 최승철, “Fabrication of Bi based solder glass”, 한국마이크로전자 및 패키징 학회지, 6(3), pp. 55(1999).
9. S. Takeda, K. Yamamoto, K. Matsumoto, “Coloration due to colloidal Ag particles formed in float glass”, Am. J. Non-cryst. Solids., (265) pp. 133-142(2000).
10. S. Ichiro, U. Saruta, M. Tobita, “Development of an Anisotropic Conductive Adhesive Fiiim (ACAF) from Epoxy Resins”, Jp. J. of A. Polymer Sci., 56 pp. 769-777(1998).