Bi₂O₃-B₂O₃-BaO-ZnO계 투명유전체와 Ag 전극의 반응

안용태***† · 최병현* · 김형순**

*요업기술원 전자소재팀, **인하대학교 신소재공학부

Interaction Between Transparent Dielectric of Bi₂O₃-B₂O₃-BaO-ZnO Glass and Ag Electrode

Yong Tae An***†, Byung Hyun Choi* and Hyung Sun Kim**

*Korea Institute of Ceramics ENG.& TECH., Seoul, Korea

**School of Materials Engineering, Inha University, Incheon, Korea

(2008년 11월 26일 접수 : 2008년 12월 1일 최종수정 : 2008년 12월 4일 채택)

Abstract This study investigates Bi₂O₃-B₂O₃-BaO-ZnO glass with variations of the Co₃O₄ content (0.25, 0.5, 1, and 2 wt%) and the interaction between transparent dielectric and Ag electrodes heat-treated at 500-560 °C for 30 min. The glass transition temperature, softening temperature and thermal expansion coefficient were 432 °C, 460 °C and $81.4 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$, respectively. The transmittance of 0.25 wt% Co₃O₄ to which dielectric was added was highest and was decreased due to coloration with the addition of more than 0.25 wt%. However, without Co₃O₄, the transmittance of the transparent layer was decreased due to the formation of Ba₅Bi₃; however, the occurrence of the crystal phase decreased as a result of the addition of Co₃O₄. The amount of Co²⁺ ions increased as the Co₃O₄ increased. With a maximum of Co³⁺ ions, the highest transmittance was observed.

Key words transparent dielectric, transmittance, Bi₂O₃, Co₃O₄

1. 서 론

PDP(Plasma Display Panel)의 구성소재로 유전체, 격벽, 봉착재 및 전극재에 주로 PbO를 함유한 유리 프린트 이 사용되어 왔는데 최근 RoHS, WEEE 등 환경오염물질에 대한 규제로 PDP에서도 친환경 유리소재의 사용을 요구하고 있다. 디스플레이용 무연 (Pb-free)조성의 연구로 처음으로 Morena 는 저온에서 소성가능한 낮은 유리전이온도 특성을 갖는 SnO-ZnO-P₂O₅ 계의 연구를 통해 봉착에 적용 가능성을 시사하였다.¹⁾ 그 후 이계에 대하여 Takebe 등은 광학특성측면에서 가시광영역의 높은 투과율을 갖는 조성군을 연구하였다.²⁾ 또한 이러한 유리의 구조특성 연구로는 Koudelka 와 Mosner 는 ZnO-B₂O₃-P₂O₅계에 관한 유리형성영역과 구조적인 분석을 연구하였고,³⁾ Hayashi 등은 SnO-B₂O₃ 및 SnO-P₂O₅계의 낮은 전이온도특성과 SnO의 양에 따른 유리의 구조를 조사하였다.^{4,5)}

그런데 친환경 유리소재로 유전체를 사용한 경우 ITO

투명 전극, 전극, 유전체사이에 성분들 간의 반응으로 황변현상 즉 열처리하는 과정에서 ITO에 함유 되어 있는 Sn²⁺이온과 전극의 Ag⁺이온이 환원 반응에 의해 Ag⁰의 콜로이드 형태를 만들게 된다. 이때, 환원된 Ag 금속이 응집하여 투명유전체 층을 황색으로 변화시키는 황변현상이 일어나게 된다. 이는 투명유전체의 투과율을 저하시키고 전극의 전기도전성을 저하시키므로 반응을 제어할 필요가 있다.^{6,7)} 여러 연구 결과에서 황변을 유발하는 나노입자의 형성은 Cu, Ce, Co와 같은 전이금속에 의해 제어될 수 있다는 것을 보여준다.⁸⁾ 그러나 Co₃O₄의 기능에 대해서 명확하게 규명된 연구결과가 문헌에 없다.

본 연구에서는 Bi₂O₃-B₂O₃-BaO-ZnO계의 Pb-free유리소재에 황변현상을 제어하기 위해 전이금속인 Co₃O₄를 첨가하여 전극과 유전체가 반응하여 황변현상이 어떻게 변화 하는지 유전체내의 Co 이온이 어떤 형태로 존재하는가에 대해 연구하였다. 이때 Co₃O₄의 양을 0.25~2 wt% 첨가시켜 500~560 °C에서 각각 열처리한 후 투과율의 변화와 광학현미경으로 황변현상을 관찰하였고 또한 유전체내의 Co이온상태는 XPS로 Co²⁺와 Co³⁺이온의 존재여부를 확인하였다.

†Corresponding author

E-Mail : an812@nate.com (Y. T. An)

Fig. 1. Thermal expansion curves with Co₃O₄ content(wt.%).

Fig. 2. Transmittance of transparent dielectric with different Co₃O₄ content and heat treated temperature at 500, 520, 540, and 560 °C for 30min.

2. 실험 방법

본 연구에서는 mol%로 20% Bi₂O₃ - 20% B₂O₃ - 15% BaO - 40% ZnO - 5% Al₂O₃인 조성에 Co₃O₄를 중량으로 0, 0.25, 0.5, 1 및 2 wt% 첨가하여 1000 °C에서 용융하였다. 용융된 유리프리트를 325mesh로 전통시킨 후 vehicle과 함께 유전체 paste를 제조하였다. 제조된 유전체 paste는 유리기판에 Ag전극을 인쇄하여 열처리 한 후 그 위에 막의 두께가 20 μm정도가 되게끔 인쇄하여 500, 520, 540 및 560 °C로 열처리 하였다.

열처리한 유전체의 투과율은 300~800 nm의 파장에서 UV-visible spectrometer(Simazu, 2401, Japan)을 이용하여 측정하였고 유전체의 유리전이온도, 연화온도 및 열팽창계수는 TMA (Linseis, DMA L77, USA)로, 후막상태는 주사전자현미경과 광학현미경으로, 결정의 생성여부는 X선 회절분석기 (X-ray diffractometer, Rigako, D.Max

2200) 로, 유전체내에서 Co이온의 존재는 XPS (X-ray photoelectron spectrometer, ESCA2000, VG microtech) 로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

PDP용 유리 기판에 적합한 유전체는 전이온도가 500 °C 미만이어야 되고 열팽창계수가 $90 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 이하 이어야 한다. 따라서 본 연구에서는 Bi₂O₃-B₂O₃-BaO-ZnO 계 유리 조성에 Co₃O₄를 첨가하여 용융한 후 그 용융물에 대해 유리전이온도(T_g), 연화온도(T_s) 및 열팽창계수를 측정하고, 그 결과는 Fig. 1.에 나타내었다. Co₃O₄ 첨가량이 1 wt%까지 증가함에 따라 전이온도와 연화온도는 감소하였고 열팽창계수는 증가하는 경향을 나타내었다. 이는 열적특성이 PDP 기판과 매칭하기에 적합하다는 것을 알 수 있다.

Co₃O₄의 첨가량의 변화에 따른 온도별 투과율을 그 첨가량에 매우 의존적이었다 (Fig. 2). Co₃O₄를 첨가하지 않았을 경우에 500, 520, 540 및 560 °C에서 30분간 열처리를 하였을 때 황변현상과 결정화가 발생되어 각각 0.1, 70, 60 및 0.3%의 투과율을 나타내었다. 그러나 Co₃O₄를 0.25 wt% 첨가 한 후 520 °C소성경우가 약 77%로 가장 높은 투과율을 나타내었고 0.25 wt% 이상 첨가한 시편에서는 착색의 농도가 높아져 오히려 투과율이 감소하는 것으로 나타났다. 한편 소성온도에 대한 투과율은 520 °C와 540 °C 구간에서 높게 나타났으나 그 이상의 소성온도는 감소경향을 보였다.

여러 소성온도에서 열처리한 기판과 투명유전체의 접합계면을 Fig. 3.에 나타내었다. 열처리 전 건조 상태의 투명유전체의 높이는 20 μm 었다. 열처리 후 투명유전체의 수축율을 관찰한 결과는 500, 520, 540 및 560 °C 열처리 시 각각 25, 50, 45 및 30%의 수축율을 나타내었다. 이는 500 °C에서 열처리 시 소성이 완전히 이루어지지 않았고 (Fig. 3(a)) 540, 560 °C 열처리 시 내부 기공의 형성으로 투과율이 저하된 것으로 판단 된다 (Fig. 3(c, d)). 이러한 기공의 생성의 원인은 Bi이온의 환원과정과 과소성에 의한 것으로 사료된다.⁹⁾ Bi이온은 고온으로 갈수록 환원반응이 일어나고 540~560 °C의 온도는 Bi이온의 충분한 환원 가능 영역대이다. 따라서 이 온도영역 내에서 환원과정에 의해 떨어져 나간 산소들이 다량의 기포로 존재를 하기 때문이다.

Co₃O₄가 첨가되지 않았을 경우 520 °C에서 30분간 열처리 시 전극에서 변색이 발생하고 Co₃O₄가 0.25wt.% 첨가 시 전극 및 전극주위의 변색을 억제함을 알 수 있다 (Fig. 4). Co₃O₄가 0.25wt.% 이상 첨가 시 유리의 착색에 의해 투과율이 감소하게 된다. 이는 Co₃O₄의 경우 [Co^{II}O₄]군은 600 nm부근에서 3중 흡수대로 강한 청색을

나타나게 되며 미량을 첨가하더라도 착색효과가 강하게 나타나는 특성을 가지고 있기 때문이다.¹⁰⁾ Bi_2O_3 계 유리에 첨가했을 경우 $[\text{Co}^{\text{II}}\text{O}_6]$ 군이 형성되어 핑크색을 나타내게 된다.¹⁰⁾

열처리온도에 따른 투과율 감소의 원인에 대해 알아보기 위해 유전체 표면에서의 결정상의 발생에 대해 조사하였다. 500, 520 °C에서 열처리를 할 경우 Fig. 5의 (a)와 (b)처럼 비정질 상을 나타내었고 540 °C이상에서 열

Fig. 3. Cross-section SEM image of the dielectric films at different heat treated temperature at (a) 500 °C, (b) 520 °C, (c) 540 °C, and (d) 560 °C for 30min.

Fig. 4. Surface morphology of the dielectric films with different Co_3O_4 contents at 520 °C for 30 min (a) without Co_3O_4 (b) 0.25 wt% (c) 0.5 wt% and (d) 2 wt% of Co_3O_4 .

처리 할 경우 (c)와 (d)처럼 Ba₅Bi₃ 결정피크가 발생하게 된다. 이러한 결정상의 생성은 투명유전체의 투과율을 저하시키게 된다. 이는 열처리 온도가 높아짐에 따라 Bi이온의 환원반응이 쉽게 일어나 Ba이온과 결합하여 결정상을 생성하기 때문이라고 생각한다. 그러나, 미량의

Co₃O₄를 첨가한 경우 Co²⁺와 Co³⁺이온에 의해 결정상의 발생을 방지하게 되어 비정질 상을 나타내게 된다.

우리가 현재 알고 있는 항변현상은 유전체내에서 Co²⁺ 또는 Co³⁺ 이온의 환원 또는 산화에 의해 제어할 수 있다. 그러므로 유전체 내에 Co원자의 존재 상태를 알기

Fig. 5. XRD patterns of the dielectric films at different heat treated temperature at (a) 500 °C, (b) 520 °C, (c) 540 °C, and (d) 560 °C for 30min.

Fig. 6. XPS analysis of a Co ion with in transparent dielectric layer: (a) Co₃O₄ 0.25 wt.%, (b) Co₃O₄ 1 wt.%, and (c) Co₃O₄ 2 wt.%.

Table 1. The ratio of Co²⁺ and Co³⁺ ions in the thick film.

Contents of Co ₃ O ₄ (wt.%)	Area under the peak	
	Co ²⁺	Co ³⁺
0.25	22.21	77.79
1	24.51	75.49
2	65.04	34.96

위해 520 °C에서 30분간 열처리한 시편을 이용하여 XPS 분석을 수행하였다. Fig. 6에서 나타낸 바와 같이 유전체 내부에서는 Co²⁺나 Co³⁺ 이온 2가지 형태로 존재하였다. Co³⁺이온의 양이 가장 많이 존재할 때 가장 높은 투과율을 나타내고 Ag colloid 형성을 방지하고 황변현상을 제어했다. Table 1.에 Fig. 6의 피크아래 영역에서 유전체 층의 Co²⁺와 Co³⁺ 이온의 양을 계산하여 나타내었다. 유전체 내의 Co²⁺와 Co³⁺ 이온의 양은 Co²⁺와 Co³⁺ peak와 satellite peak의 면적의 합으로 정의 될 수 있다.⁸⁾ Co²⁺ 이온의 양은 Co₃O₄의 함량이 증가 할수록 증가하게 된다. 이러한 결과는 Fig. 2.에 나타낸 투과율의 결과와 일치한다. 또한 Co₃O₄의 첨가량이 증가함에 따라 Co²⁺이온의 증가에 의해 착색효과가 일어나 투과율이 감소하게 된다.¹⁰⁾

4. 결 론

Bi₂O₃-B₂O₃-BaO-ZnO 유리에 Co₃O₄를 0.25wt.% 첨가할 때 투명유전체의 투과율이 소색효과로 최대 77%로 가장 높았고 0.25wt.%이상 첨가 시는 투과율이 착색으로 인해 저하되었다. 또한 Co₃O₄를 첨가하지 않은 경우 540 °C 이상의 온도에서 Ba₅Bi₃ 결정생성으로 투과율이 저하되었으나 Co₃O₄의 첨가로 인해 결정상의 발생이 제어되었

다. 또한 투명유전체에 Co₃O₄의 첨가량이 0.25에서 2wt.%로 증가함에 따라 Co²⁺이온이 증가하였고, Co³⁺이온이 가장 많이 존재할 때 가장 높은 투과율을 나타내었다.

감사의 글

본 연구는 중기저점기술개발사업(과제번호: 10028460-2008-13)의 연구비 지원에 의해 수행되어 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. R. Morena, J. Non-Cryst. Solids, **263&264**, 382 (2000).
2. H. Takebe, W. Nonaka, T. Kubo, J. Cha, and M. Kuwabara, J. Phys. and Chem. Solids, **68**, 983 (2007).
3. L. Koudelka, and P. Mosner, J. Mater. Lett., **42**, 194 (2000).
4. A. Hayashi, T. Konishi, K. Tadanaga, T. Minami, and M. Tatsumisago, J. Non-Cryst. Solids, **345&346**, 478 (2004).
5. A. Hayashi, M. Nakai, M. Tatsumisago, T. Minami, Y. Himei, Y. Miura, and M. Katada, J. Non-Cryst. Solids, **306**, 227 (2002).
6. J. S. Jeon, M. R. Cha, N. S. Kim, and H. S. Kim, Mat. Sci. Forum, **510**, 506 (2006).
7. D. N. Kim, J. Y. Lee, J. S. Hub, and H. S. Kim, J. Non-Cryst. Solids, **306**, 70 (2002).
8. S. W. Lee, S. J. Hwang, M. L. Cha, H. W. Shin, and H. S. Kim, J. Phys. Chem. Solids, **69**, 1498 (2008).
9. J. S. Jun, M. R. Cha, and H. S. Kim, Kor. J. Mater. Res., **14**, 670 (2001).
10. A. Dietzel, M. Coenen, Uber dreiwertiges Kobalt in Glasern hohen Alkaligehaltes. Glastechn. Ber. **34**, 49 (1961).
11. T. Minami, J. Thin. Solids. Films, **516**, 5822 (2008).