

PDP 격벽용 무연 유전체 paste의 제조 및 특성

손명모, 이현수, 이상근*, 박희찬*

대구공업대학 보석디자인과, *부산대학교 무기재료공학과

Preparation and properties of PbO free dielectric paste for PDP barrier rib

Myung-Mo Son, Heon-Soo Lee, Sang-Geun Lee*, and Hee-Chan Park*

Daegu Technical College, Pusan N. Univ.*

Abstract

The principal problems in development of dielectric paste materials for PDP(plasma display panel)are PbO free paste and low melting temperature. We prepared PbO free paste from glasses in the system BaO-ZnO-B₂O₃-V₂O₅. DTA, XRD and SEM were used to study and characterize BaO-ZnO-B₂O₃-V₂O₅ glasses. PbO free paste developed at this paper has thermal expansion of $74 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$, DTA transformation point of 460 $^{\circ}\text{C}$, and firing condition of 560 $^{\circ}\text{C}$, 10min

Key Words : PDP, glass, PbO free

1. 서론

PDP(plasma display panel)의 핵심 구조물의 하나인 격벽은 방진공간을 형성하면서 인접 cell과의 Cross-talk 방지 역할을 하기 때문에 요구되는 특성으로는 aspect ratio를 크게 가져갈수 있는 재료 및 공정기술의 개선이 필수적이다. 특히, 소성공정 기술의 개선과 함께 지속적인 유전체 재료 개발이 선결과제이다. 유전층 재료 개발측면에서 주요한 과제는 sand blasting 공정에서 야기되는 다량의 납성분이 함유된 격벽재료의 처리 방안이 환경오염과 관련하여 문제시 되고있다.¹⁻⁴⁾

따라서, 환경문제를 고려한 PbO free paste의 개발이 시급하며 일부 격벽용 유전체 및 무연 유전체층을 일본등지에서 연구 개발중에 있다. 본 연구에서는 PbO 대신에 BaO와 ZnO를 치환하고, 저융점 glass former인 B₂O₃의 함량을 증가시키고 부분 glass former 이면서 융점이 비교적 낮은 V₂O₅를 도입하여 BaO-ZnO-B₂O₃-V₂O₅-SiO₂ 계의 glass frit를 개발하였다. B₂O₃와 V₂O₅의 적절한 혼합비가 glass 연화점과 융점을 낮추어 줄 수 있

었고 기존 PbO계 유리와 거의 유사한 유전율과 열팽창계수 값을 가졌다. 열분석, 열팽창계수, 유전율 측정 등을 통하여 PbO계 유전체 paste와 비교 분석한 결과 550~570 $^{\circ}\text{C}$ 에서 소결시 기존 PbO계 frit와 같은 양호한 물성치를 얻을 수 있었다..

2. 실험

2.1 유리조성 및 시편제조

BaCO₃, ZnO, H₃BO₃, V₂O₅, 고순도 silica, P₂O₅ 등의 원료를 사용하여 Table 1과 같은 유리조성비에서 원료를 혼합하고 100~1200 $^{\circ}\text{C}$ 에서 1시간 동안 충분히 용융하여 균질한 유리 용융물을 얻었다.

수중 quenching 하여 얻은 frit는 325mesh 미분쇄하여 일부는 물성 측정용 분말로 이용하고 나머지는 조성별로 paste를 만들어 유리기관(PDP용 기관 시편)위에 Coating 하여 각 소결온도에 10~15분간 소결 후 냉각시켜 시편으로 사용하였다.

Table 1의 조성중 S-1과 S-2는 기존 개발중인 국내 및 일본시제품과 유사한 조성이고 S-3에서 S-6이 본 연구에서 최종 개발된 시편이다.

표 1. Chemical composition of frit glass(wt%).

| Oxide (wt%) Sample | BaO | ZnO | B ₂ O ₃ | V ₂ O ₅ | SiO ₂ | P ₂ O ₅ |
|-----------------------|-----|-----|-------------------------------|-------------------------------|------------------|-------------------------------|
| S-1 | 25 | 30 | 35 | - | 10 | - |
| S-2 | 25 | 25 | 30 | - | 10 | 10 |
| S-3 | 20 | 30 | 25 | 10 | 15 | - |
| S-4 | 15 | 25 | 25 | 20 | 15 | - |
| S-5 | 10 | 20 | 30 | 30 | 10 | - |
| S-6 | 10 | 10 | 35 | 40 | 5 | - |

2.2 물성측정

325 mesh로 분쇄한 분말 시료는 일제 Rigaku사의 열분석기 및 X-선 회절장치를 이용하여 연화온도, 용융온도 및 비정질 상태를 확인하였다. 열분석기의 측정조건은 DTA range 550℃로 하고, 승온속도 10℃/min에서 700℃ 까지이고, X-선 회절분석의 측정조건은 $2\theta = 10 \sim 70^\circ$ 였고, 주사속도는 $2^\circ/\text{min}$ 였고, Ni-filter로 단색화 시킨 $\text{CuK}\alpha$ (1.5405 Å) 선을 이용하였다. 유전특성을 측정하기 위하여 시료를 직경 약 10mm, 두께 1mm로 연마한후 양면에 은 전극을 도포하고 LCZ메탈를 사용하여 시료의 정전 용량을 측정하고 비유전율을 계산하였다. 열팽창계수 TMA를 이용하여 50~320℃에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 X-선 회절결과

Fig. 1은 열분석 상에서 거의 유리화 되었을 것으로 예상되는 570℃ 부근에서 소성한 시편의 X-선 회절 분석결과이다. S-1과 S-2시편의 경우 glass matrix내에 일부 $\text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ 계의 $\alpha\text{-ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ 결정이 석출되었다. 이것은 Fig. 2의 열분석 결과에서와 같이 550~750℃ 영역은 유리의 연화가 시작되는 변형점이며 완전한 glass를 형성 할 수 없다는 것이다. 그러나 S-4, S-5와 S-6은 X-선 회절결과 전부 비정질인 완전한 glass가 되었다.

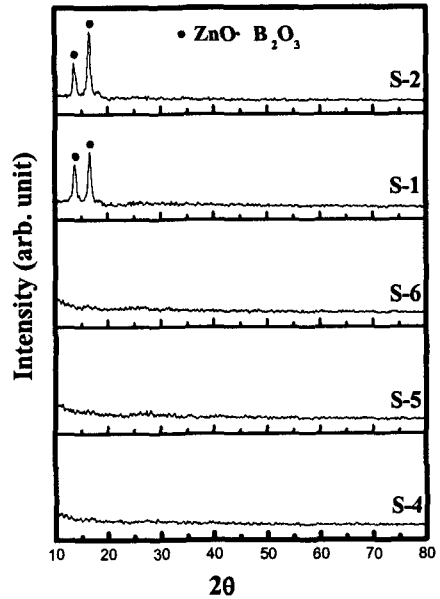


그림 1. XRD patterns of sample at 570℃.

3.2 열분석 결과

Fig. 2는 각 시료의 열분석 결과이며, S-1과 S-2는 유리 변형온도가 550~570℃로 상당히 높고 frit 유리가 용융되는 온도는 거의 650℃ 부근으로 볼 수 있어서 570~600℃에 서소결은 거의 불가능한 상태이다. 그러나 S-4, S-5와 S-6 시료들은 V₂O₅가 첨가된 관계로 유리 변형온도는 450~500℃의 비교적 낮은 온도이며, 유리가 용융되는 온도는 550~600℃ 부근으로 600℃ 이하에서 충분히 유리하는 유리질층을 얻을 수 있다. 그리고 V₂O₅가 증가할수록 유리 용융온도가 600℃에서 550℃로 낮아지고 있다. 이것은 V₂O₅가 고온에서 유리 점성을 떨어뜨리고 있다는 것을 단적으로 보여주고 있다.

3.3 유전율 및 열팽창계수 측정결과

Fig. 3은 S-3의 열처리 온도에 따른 유전율의 변화를 측정한 것으로 소결온도가 증가할수록 유전율이 약간 증가하고 있다. 그러나 실제로는 연화 온도 부근인 500℃에서는 10정도이나 520℃ 이상에서는 15정도로 거의 유전율 값에 큰 변화가 없다.

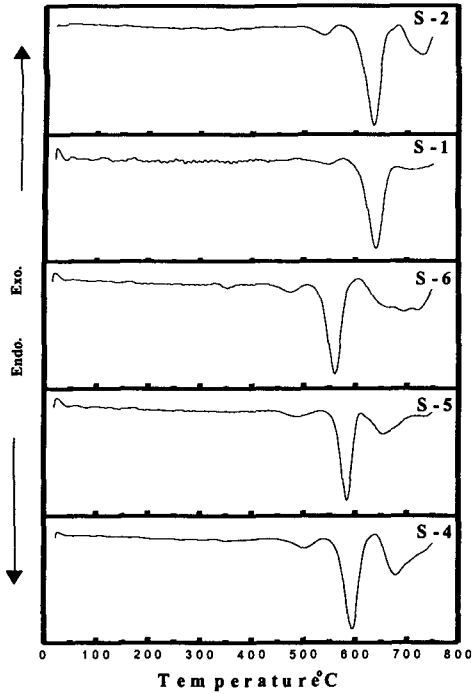


그림 2. DTA curve of BaO-ZnO-B₂O₃-V₂O₅ glass(Transformation 450~500°C, Glass melting 550~590°C).

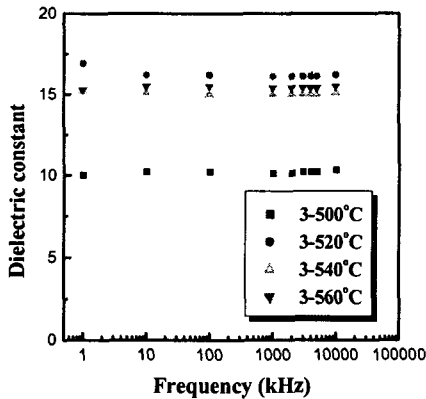


그림 3. Dielectric constance of heat treated sample.

Fig. 4는 S-4와 S-5에 대한 열팽창계수의 측정결과로 조성에 따라 열팽창계수값은 큰 차이가 없이 $74 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 였다. 이값은 기존 PbO-B₂O₃-SiO₂계의 frit 유리와 거의 같은 값이다.

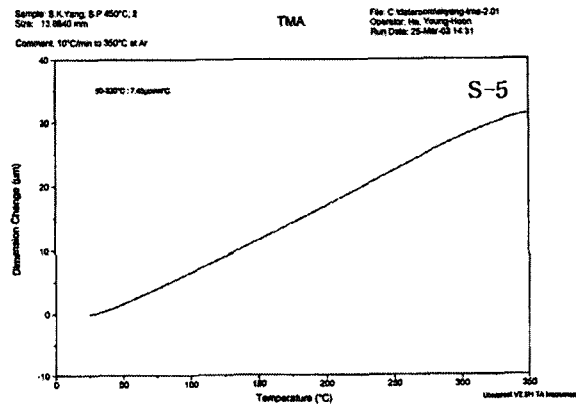
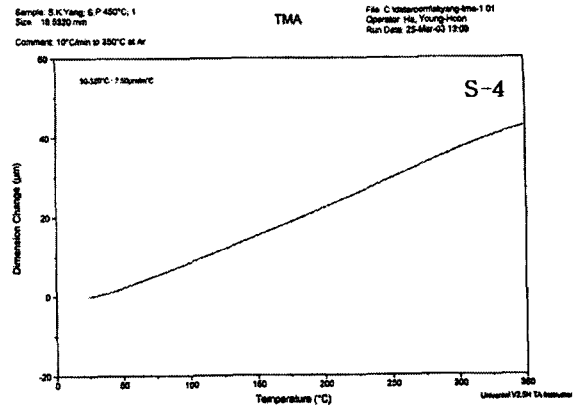


그림 4. Expansion coefficient of the S-4 and S-5.

상기 결과들을 토대로 기존 PbO-B₂O₃-SiO₂계 유연 frit와 개발한 frit 유리를 비교 분석한 결과를 표 2에 나타내었다. 기존 유연 frit는 백색과 흑색의 Color를 가지나, S-3, S-4, S-5는 갈색 및 흑갈색의 Color를 가졌다. 열팽창 계수는 $74 \sim 76 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 로 PbO-B₂O₃-SiO₂계 $74 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 와 거의 비슷한 값을 가졌다. DTA상의 변형영역도 450~460°C로 거의 같은 값을 가졌으므로 550~570°C영역에서 10분간 소결한 결과 우수한 유리질층을 얻을 수 있었다. 이상과 같은 물성치의 비교로부터 BaO-ZnO-B₂O₃-V₂O₅ 조성에서 PbO free 유전체 paste를 충분히 개발할 수 있으며 환경적 측면의 문제점을 해결 할 수 있었다.

표 2. Properties of Present PbO rib paste and PbO free frit developed at this paper.

| Code | YPW040 | YPW050 | YPW051 | S-3 | S-4 | S-5 |
|---|---|---|---|--|--|--|
| Glass type | PbO-B ₂ O ₃ -SiO ₂ | PbO-B ₂ O ₃ -SiO ₂ | PbO-B ₂ O ₃ -SiO ₂ | BaO-ZnO-B ₂ O ₃ -V ₂ O ₅ | BaO-ZnO-B ₂ O ₃ -V ₂ O ₅ | BaO-ZnO-B ₂ O ₃ -V ₂ O ₅ |
| Color (After Firing) | Black | White | Black | Brown | Dark-brown | Dark-brown |
| Thermal Expansion Coef. (×10 ⁻⁷ /°C) | 74 | 74 | 74 | 76 | 75 | 74 |
| DTA Transformation Point | 455 | 455 | 460 | 460 | 455 | 450 |
| DTA softening point | | | | 515 | 510 | 505 |
| Firing Condition (°C-min) | 540-10 | 540-10 | 560-10 | 570-10 | 560-10 | 555-10 |
| Feature | High Dense | | | | | |

4. 결론

본 연구에서 개발한 PDP유전체용 BaO - ZnO - B₂O₃ - V₂O₅계 non PbO glass frit의 시험에서 결론은 아래와 같다

1. 부분 glass former인 V₂O₅와 저융점 glass former인 B₂O₃의 적절한 조성비에 따라 560°C 부근에서 10분 이내에 충분히 용착되는 non-PbO Dielectric Paste를 개발했다.
2. 개발한 유전체 frit는 V₂O₅ 함량이 증가할수록 연화점이 낮아지고, 열팽창계수가 약간 떨어졌다.
3. 기존의 PDP용 Rib paste 및 Black Stripe용 유전체 Paste와 거의 같은 물성치를 얻었다.
4. 유전율은 약 10이었다.

참고 문헌

- [1] S. fujimine, Y. Aoki, T. Mandbe, "SID International Symposium Digest of Technical Papers", pp.560~563, 1999
- [2] S. Hidaka, M. Ishimoto, N. Iwase and H. Inoue, "Proceedings of the Fifth International Display Workshop", pp.523~526, 1998.
- [3] B.W. Byrum, IEE Trans. Electron Devices, Nol ED-23, No. 3, 313~318. 1976
- [4] E-H. Choi, et. al. J. Appl. phys., Vol 86, No. 11, PP. 6525~27(1999)