

PDP 무연 투명유전체 후막의 형성 및 특성

The Fabrication and Properties of Lead-free Transparent Dielectric Thick Films for PDP

허성철^{1,a}, 최덕균², 오영제¹
(Sung-Cheol Heo^{1,a}, Duck-Kyun Choi², and Young-Jei Oh¹)

Abstract

Dry film method for large size of PDP(Plasma Display Panel) module has been actively investigated. This method for lead-free transparent dielectric formation depends on green sheet technology. By adjusting the composition of transparent dielectric powders and organics, uniformly dispersed slurry was fabricated. Viscosity of the slurry exhibited pseudoplastic behavior for tape casting. Cast green sheets were tested under tensile condition at room temperature. It was found that the increase in transparent dielectric powder and binder ratio leads to decrease in strain to failure of green sheets from 120 % to 34 % and from 255 % to 4 %, respectively. Tensile strength of green sheets decreased abruptly with increase of transparent dielectric powder ratio, with minimum at 0.13 MPa. On the other hand, tensile strength increased continuously from 0.1 MPa to 2.4 MPa with increase of binder ratio. The green sheets were attached on the glass substrate and heated by following firing schedule. As a result, the best result was obtained when fired at 580 °C for 15 min and had transmittance of 78 % in visible range 550 nm.

Key Word : PDP, Transparent dielectric, Dry film, Green sheet, Tape casting

1. 서론

차세대 display 소자로 기대되고 있는 PDP (Plasma Display Panel) 소자는 두 장의 glass 기판 사이에서 가스 방전 시 발생하는 진공 자외선이 형광체를 여기 시켜서 형광체 전자가 여기 상태에서 기저 상태로 되돌아 올 때 에너지 차에 의해서 발생하는 가시광선을 이용하여 화상을 나타내는 기체 방전 표시 소자이다. PDP 소자의 패널 구조를

나타낸 것이 그림 1이며, 특히 상판 투명유전체 후막은 방전할 때 capacitor로 작용하며 전류를 제한하는 역할과 메모리 기능을 주는 역할을 하는 중요한 부분으로서 형광체로부터 여기 되어 나오는 가시광의 높은 투과율, 균열이나 뒤틀림을 막기 위해 Ag 전극 및 MgO 보호층과의 열팽창계수 매칭성 등이 요구되고 내전압(3.5 kV 이상), 낮은 소성온도(550-580 °C), 낮은 유전상수(10 이하) 등의 특성이 요구된다[1-3]. 세계적으로 PDP용 투명유전체는 주로 PbO (50-75 wt%), B₂O₃(2-30 wt%), SiO₂(2-35 wt%), ZnO(0-20 wt%)계 frit(유리 분말)을 사용하여 스크린 프린팅(screen printing) 방법으로 20-40 μm의 후막을 형성한 후 소성하는 것이 일반적인 방법이다. Frit의 구성요소인 PbO는 자체 또는 frit내에서는 대체적으로 안정한 물질이

1. KIST 박막재료연구센터

(서울시 성북구 하월곡 2동)

2. 한양대학교 세라믹공학과

a. Corresponding Author : cheol95@ihanyang.ac.kr

접수일자 : 2004. 6. 11

1차 심사 : 2004. 7. 5

심사완료 : 2004. 9. 1

나, 이들 PbO 함유재료가 폐기될 시에는 폐수 중의 산 또는 알칼리 용액과 화학반응을 일으키게 되어 토양 및 수질 오염에 의한 환경오염을 유발시키는 문제점이 있다. 환경 친화적인 새로운 재료의 개발과 응용성 증대를 위해서 Pb-free 조성에 대한 기초적이고 근본적인 조성개발 연구가 요구되고 있으며 이에 관련 일부 선진국에서는 이미 연구가 되고 있어 일부 조성이 개발되고 있는 실정이다. 또한 기존의 스크린 프린팅 방법에서 1) 여러 번 공정으로 인한 표면의 불균일성, 2)페이스트 상태에 잔류된 미소공기에 의한 기포발생, 3)스크린 mesh 형상에 의한 표면의 roughness 저하 등의 문제점이 있다. 이러한 문제점을 해결 하고자 하는 차원에서 또 예상되는 제품의 수요 증가와 크기의 대형화 추세로 인해 dry film법에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 본 연구에서는 이러한 특성을 만족시킬 수 있는 non-PbO 재료로 Bi₂O₃, B₂O₃, BaO를 주 성분으로 사용하였다. 원료에 대한 분석 및 유전율을 측정 하였고, 이것을 green sheet로 형성시켜 기계적 특성 및 열분석을 행하였다. 그리고 dry film법을 이용하여 형성한 무연 투명유전체 후막에 대해 후막내의 기포와 투과율, 내전압 등에 대해서 조사함으로써 최적의 PDP 표시소자용 무연 투명유전체 후막을 형성하고자 하였다.

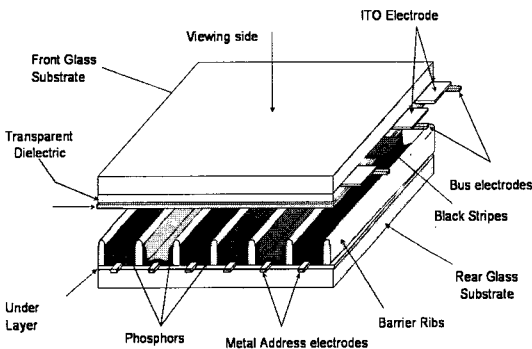


그림 1. AC PDP의 구조.
Fig. 1. Structure of typical AC-3 electrode PDP.

2. 실험 방법

2.1 Frit 특성 평가

원료분말의 평균입경 및 입도분포는 입도측정기

(MICROTRAC X-100, Microtrac Inc. USA)를 사용하여 조사하였고 비표면적은 Surface Area Analyzer(ASAP2010, Micromeritics Co, USA)를 사용하여 BET법에 의해 측정하였다. 유전율을 측정하기 위해서는 투명유전체 분말을 2 g 칭량하여 지름 18 mm 원형 mold를 이용해서 1 ton/cm²의 균일한 압력으로 1분 동안 지하여 일축가압 성형체를 제조하였다. 백금 plate 위에 성형체를 놓고 515 °C의 온도까지 50 °C/min의 승온 속도로 승온하여 2시간 동안 소성 하였다. 소성된 시편의 양면에 상온전극용인 silver paste(Dotite D-723S)를 형성하여 오븐에서 10분간 건조시켜 전극을 형성하였다. 유전율은 LF Impedance Analyzer (HP4102A)를 사용하여 1 MHz에서의 정전용량 C를 측정하여 다음 식으로 계산하였다.

$$C = \frac{\epsilon_{33}^T \cdot \epsilon_0 \cdot S}{t} \quad (1)$$

여기서 ϵ_{33}^T : 유전율, ϵ_0 : 진공중의 유전율 (8.854×10⁻¹²[F/m]), S : 전극의 면적, t : 시편의 두께이다. 밀도는 Archimedes법으로, 용매는 증류수를 이용하여 측정하였고 5회 측정의 평균값을 밀도 값으로 사용하였다.

표 1. 슬러리의 배치 조성.

Table 1. Batch compositions of the slurries before deairing. (wt%)

Component	Frit	Binder	Plasticizer	Dispersant	Solvent
Batch No. 1	64.6	9.9	3.3	0.6	21.5
2	65.8	8.7	2.9	0.6	21.9
3	67.0	7.5	2.5	0.6	22.3
4	68.2	6.3	2.1	0.6	22.7
5	69.3	5.1	1.7	0.6	23.1
6	65.8	6.4	5.2	0.6	21.9
7	65.8	7.6	4.1	0.6	21.9
8	65.8	8.7	2.9	0.6	21.9
9	65.8	9.9	1.7	0.6	21.9
10	65.8	11.0	0.6	0.6	21.9

2.2 테이프 제조 및 압착

Tape casting을 위한 슬러리는 원료(frit), 분산제, 용매, 결합제, 가소제 등을 그림 2의 과정에 따라 혼합하여 제조하였다. 분산제, 가소제 및 결합제를 동시에 첨가하면 유기물이 입자 표면에 경쟁적으로 흡착되어 완전한 분산을 어렵게 하기 때문에 분산제, 용매, frit, 지르코니아 볼과 함께 폴리프로필렌(polypropylene) 병에 넣어 1차 혼합한 후 결합제, 가소제를 첨가하여 2차 혼합하여 균일한 슬러리를 제조하였다. 이 때 사용한 유기물질들의 양을 표 1에 나타내었다. 여기서 f는 투명유전체 분말(frit), b는 결합제(binder), p는 가소제(plasticizer), o는 결합제와 가소제의 총합량(binder + plasticizer)을 의미한다.

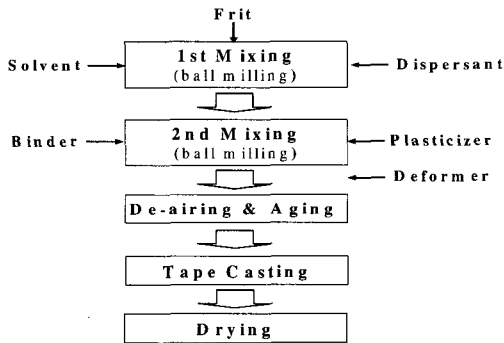


그림 2. 테이프 캐스팅 절차.

Fig. 2. Procedure for tape casting.

본 실험에서는 용매로는 MEK/EtOH인 azeotropic 혼합용매를 사용하였으며, 분산제로는 fish oil를 사용하였다. 그린시트의 강도를 유지시켜주는 결합제로 PEMA(Polyethyl Methacrylate, Aldrich, USA)를 사용하였다. 결합을 연화시켜 가소성을 부여하는 가소제로는 DBP(Dibutyl Phthalate, Aldrich, USA)와 PEG(Polyethylene Glycol, Aldrich, USA)를 사용하였다. 볼 밀링의 혼합과정을 거쳐 제조된 슬러리 내에 유입되는 공기 및 용매의 증기압에 의하여 발생하는 많은 기포들은 결합 발생의 원인이 될 수 있다. 기포를 제거하고 또한 혼합을 위해 첨가된 과량의 용매를 제거하여 테이프 성형에 적당한 점도를 rotary 진공 펌프를 이용하여 감압 하에서 50 rpm의 일정속도로 교반 하면서 탈포공정을 거쳤다. 탈포된 슬러리는 자동 닥터블레이드(STC-14A, Hansung System Inc., Korea)장치를 이용하여 테이프를 성형하였다. 50

μm 두께로 건조된 green tape(sheet)를 적절한 크기로 절단한 후, 유리 기판(PD200) 위에 올려놓고 라미네이터 장치를 이용하여 열 압착 하였다. 압착 조건으로서는 80 °C에서 압력은 5 kg/cm²주고 5분 동안 유지시켜 열 압착을 하였다. 유리 기판은 3 cm×3 cm 사이즈로 절단하고 80 °C로 예열 시켜 놓았다.

2.3 물성 평가

슬러리들의 점도측정은 회전형 점도계(Viscometer DV-Π+, Brookfield Co., USA)를 사용하였고, 측정 시 온도는 약 20 °C 이었다.

그린 시트의 파괴강도와 최대 변형률은 Universal testing machine(Instron 4465, U.K.)으로 측정하였다. 시편 제작 및 측정은 ASTM D 638IV에 따라 행하였다. 측정 시 시편은 기계적 고정에 의해 발생하는 파손 및 변형을 방지하기 위해 pressurized grip을 이용하여 고정하였다. 그린 시트에 포함되어 있는 유기물들의 열분해 거동을 알아보기 위하여 시차열중량 분석(TGA2050/DSC2021, TA Instrumets Inc., USA)을 사용하여 대기 중에서 TGA와 DSC 분석을 하였다. 이때 승온 속도는 10 °C/min 으로 측정 온도 범위는 상온에서 1000 °C 까지 측정을 하였다. 제조된 무연 투명유전체 후막의 광학적 특성은 UV/Visible spectrometer (LAMBDA19, Podenseewerk Perkinelmer Co., Germany)를 이용하여 가시광선 영역(wavelength: 400-800 nm)의 투과율을 측정 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 무연 투명유전체 분말

본 실험에서 사용된 무연 투명유전체 분말의 물성을 다음의 표 2에 나타내었다. 입도분석을 실시한 결과 평균입경이 2.196 μm의 입경 크기를 나타내고, 비표면적은 BET법으로 측정한 결과 1.242 m²/g 이었다.

표 2. 무연 투명유전체 분말의 물성

Table 2. Property non-PbO transparent dielectric powder.

Density (g/cm ³)	Dielectric constant (1MHz)	Coefficient of thermal expansion (10 ⁻⁷ /K)	Glass transition temperature (°C)
4.4	9.4	75.7	481

3.2 Slurry의 특성평가

균일한 슬러리를 제조하기 위해서는 용매에 대한 입자의 분산 안정성 이외에도 결합제 및 유기 조성물의 유동성이 확보되어야 한다. 결합제의 유동은 첨가되는 고형물과 결합제의 양이 증가할수록 감소한다. 그린시트의 기계적 물성은 점도조절과 밀접한 관계가 있다. 따라서 고정된 용매 양에서 결합제와 가소제의 총 함량과 상대비 변화에 따른 점도 변화를 관찰하였다[4].

그림 3은 일정한 용매에 75 wt%의 투명유전체 분말을 분산시켜 제조한 현탁액에 결합제와 가소제의 총 함량은 일정하게 하면서($f/f+o = \text{constant}$), 상대 함량비($b/b+p$)를 변화시켜 제조한 슬러리의 겔보기 점도를 관찰한 결과이다. 겔보기 점도는 결합제의 상대 함량이 증가함에 따라 419 cps에서 2396 cps까지 지수 함수적으로 증가 하였다. 결합제 양에 따른 겔보기 점도의 지수 함수적 증가는 가소제가 윤활작용을 하고, 결합제는 입자간 가교 역할에 의해 점도를 증가시키기 때문이다[5]. 이러한 결과는 Mistler[6]등에 의해서 보고 된 바 있다.

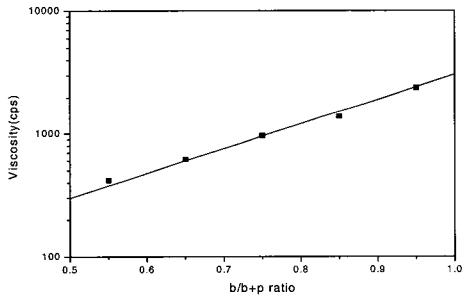


그림 3. 결합제와 가소제의 총함량이 일정할 때, 상대 함량비에 따른 슬러리의 겔보기 점도.

Fig. 3. Effect of $b/b+p$ ratio on the viscosity of the slurry containing 75 wt% of transparent dielectric powder, where $f/f+o$ ratio was fixed as 0.85.

그림 4는 일정한 용매에 75 wt%의 투명유전체 분말을 분산시켜 제조한 현탁액에 결합제와 가소제의 상대 함량비는 일정하게 유지하면서($b/b+p = \text{constant}$), 총 함량($f/f+o$)을 변화시켜 혼합한 슬러리의 겔보기 점도를 관찰한 결과이다. ($f/f+o$)가 커짐에 따라 겔보기 점도가 1125 cps에서 198 cps까지 감소하였다. ($f/f+o$)가 커질수록 점도가 감소하는 것은 투명유전체 분말의 함량비가 증가함에 따라 입자간 가교 역할을 하는 결합제의 상대량도

일정한 비로 감소하기 때문으로 생각된다.

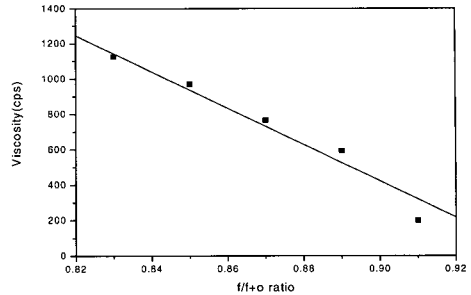


그림 4. 상대 함량비가 일정할 때, 총 함량에 따른 슬러리의 겔보기 점도.

Fig. 4. Effect of $f/f+o$ ratio on the viscosity of the slurry containing 75 wt% of transparent dielectric powder, where $b/b+p$ ratio was fixed as 0.75.

테이프 캐스팅 슬러리의 대부분은 의가소성 (pseudoplastic) 거동으로 잘 기술된다. 의가소성 거동을 나타내는 슬러리는 성형도중에는 큰 전단변형에 의해 낮은 점도를 나타내고, 성형 후에는 전단 변형이 없어 점도가 상승하여 성형체 형상 유지에 유리하다. 이 거동은 테이프 캐스팅 과정에서 유익한 것으로, 슬러리는 닥터블레이드 전단 아래에 낮은 점도를 나타내고 블레이드로부터 지나간 부분은 높은 점도를 나타낸다. 의가소성 슬러리는 “shear thinning”의 특색을 가지는 것으로 기술 할 수 있다[7]. 모든 슬러리들은 전단 속도 (shear rate)가 증가함에 겔보기 점도는 감소하는 shear thinning을 보여준다. 그림 5는 $f/f+o=0.85$, $b/b+p=0.75$ 일 때 shear thinning을 잘 보여주고 있다.

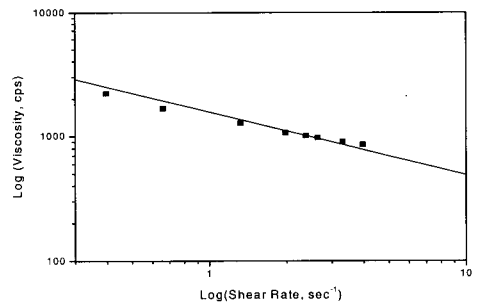


그림 5. 슬러리에서의 전단응력과 점도와의 관계. Fig. 5. Variation of $\log(\text{viscosity})$ with $\log(\text{shear rate})$ for the flow behavior.

3.3 Green sheet 특성

그림 6은 결합제와 가소제의 비는 일정하게 ($b/b+p = \text{constant}$) 유지하고 투명유전체 분말과 유기물의 총량에 대한 투명유전체 분말의 함량 ($f/f+o$)을 변화시켜 가면서 제조한 슬러리들로 성형한 그린시트들을 인장하며 관찰한 파괴변형률 결과이다. 파괴변형률은 $f/f+o = 0.83$ 일 때 120 % 정도 나타내었으며, 투명유전체 분말의 함량이 커질수록 점점 감소하여 $f/f+o = 0.91$ 에서 34 %의 값을 나타내었다. 이러한 감소는 입자들을 결합하고 유연성과 가소성을 부여하는 유기물의 분율이 줄어들었기 때문이다.

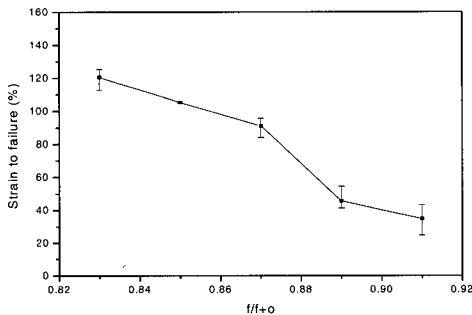


그림 6. 투명유전체 분말의 함량($f/f+o$) 변화에 따른 인장파괴 변형률.

Fig. 6. Strain to failure of the green sheets as a function of $f/f+o$ ratio.

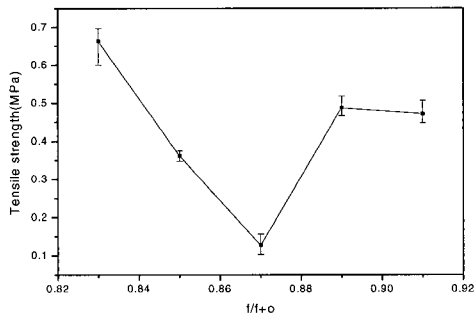


그림 7. 투명유전체 분말의 함량($f/f+o$) 변화에 따른 인장강도.

Fig. 7. Tensile strength of the green sheets as a function of $f/f+o$ ratio.

그림 7은 파괴변형률을 관찰한 그린시트들의 인

장강도 측정 결과를 도시한 것이다. 파괴변형률에서와는 다르게 연속적인 변화를 나타내지 않았다. 인장강도는 $f/f+o=0.87$ 인 조성까지는 감소하여 0.13 MPa의 최소 값을 나타내고, $f/f+o=0.89$ 이상의 조성영역에서는 증가하여 일정한 값을 나타내었다. $f/f+o=0.83$ 에서 0.87 사이 조성영역은 입자들을 결합시키고 공극을 채우던 유기물이 감소하면서 부분적으로 채워지지 않은 공극들이 발생하고 이들이 결합으로 작용하여 인장강도의 감소가 일어난다. $f/f+o=0.89$ 에서 0.91의 영역은 투명유전체 분말의 양이 증가하면서 충진 밀도가 증가하고 분말의 분산 강화 효과가 커져 인장강도가 증가하는 것으로 생각되어진다.

그림 8은 유기물 함량을 일정($f/f+o=0.85$)하게 하고 결합제와 가소제의 비($b/b+p$)를 변화시켜 제조한 그린시트들을 인장하며 관찰한 파괴변형률 결과이다. 결합제의 상대함량 증가에 따라 파괴변형률이 255 %에서 4 % 정도로 감소하였다. 이러한 변화는 투명유전체 분말 함량비에 따른 파괴변형률 변화보다 큰 범위의 값으로 그린시트의 파괴변형률은 투명유전체 분말과 유기물의 총함량비 ($f/f+o$)보다 결합제 가소제의 함량비($b/b+p$) 조절에 크게 의존함을 알 수 있었다.

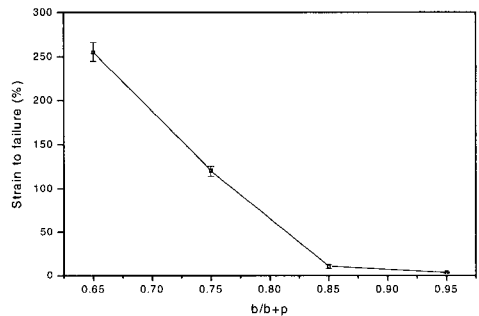


그림 8. 결합제와 가소제의 비($b/b+p$)에 따른 그린시트의 파괴변형률.

Fig. 8. Strain to failure of the green sheets as a function of $b/b+p$ ratio.

그림 9는 결합제와 가소제 함량비에 따른 인장강도 결과이다. 결합제의 상대함량이 증가함에 따라 인장강도는 0.1 MPa에서 2.4 MPa로 증가하였다. 이는 투명유전체 분말 함량 변화에 따른 인장강도 변화보다 큰 변화를 보임을 알 수 있었다.

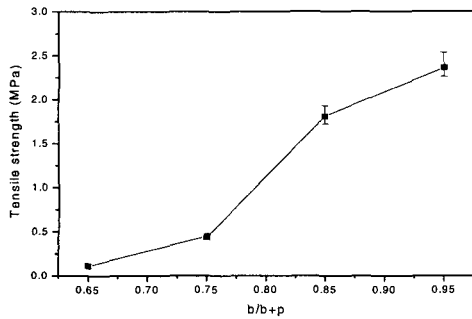


그림 9. 결합제와 가소제의 비(b/b+p)에 따른 그린시트의 인장강도.

Fig. 9. Tensile strength of the green sheets as a function of b/b+p ratio.

그림 10은 앞에서 양호한 기계적 특성을 보인 그린시트의 열적 특성을 보기 위한 TGA&DSC 결과를 보여 주고 있는데, 70 °C에서 유기 첨가제들이 휘발되기 시작하여 382 °C에서 강한 흡열 peak가 나타나면서 유기물이 완전히 탈지 되면서 그 이상의 온도에서는 중량변화가 거의 관찰 되지 않는다. 따라서 그린시트를 소성할 때 400 °C에서 burn-out 온도를 결정하였고, 완전한 유기 첨가제들의 휘발을 위해 1시간 동안 유지하였다.

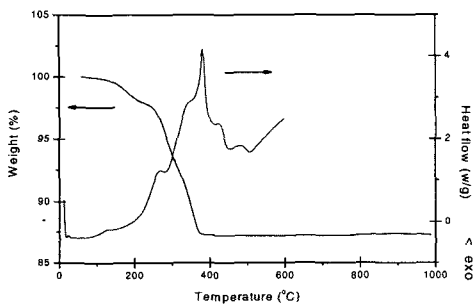


그림 10. 그린시트의 열적특성.

Fig. 10. TGA&DSC curves of the green sheet.

3.4 투명유전체 후막 특성

소성온도 변화에 따른 가시광선 영역(400-800 nm)에서 투과율 변화를 Fig. 11에 나타내었다. 550 °C에서는 아직 완전한 소성이 되지 않아 투과율이 거의 나타나지 않고, 560 °C에서 580 °C까지는 소

성온도가 증가함에 따라 투과율이 증가한다. 그러나 590 °C, 600 °C로 갈수록 투과율이 점점 떨어진다. 온도가 증가함에도 투과율이 떨어지는 것은 내부 기공, 기공발생 빈도 등에 영향을 받는 것으로 생각된다.

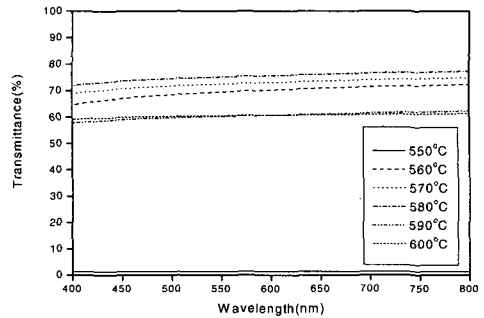


그림 11. 온도 변화에 따른 가시광선 영역에서의 투과율.

Fig. 11. Optical transmittance(%) in visible range(400-800 nm) as a function of firing temperature.

그림 12에서는 그림 11에서 가장 좋은 특성을 보인 580 °C를 소성온도로 정하고 소성 유지시간에 따른 가시광선 영역에서 투과율 변화를 보여준다. 소성 유지시간에 관계없이 가시광선의 주파수가 증가함에 따라 투과율이 일정한 형태로 약간 증가하는 것을 알 수 있으며 580 °C, 15분 소성한 것이 가장 좋은 투과율 특성을 나타내었다.

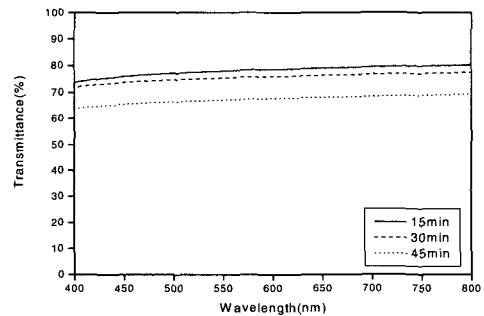


그림 12. 소성유지시간에 따른 가시광선 영역에서의 투과율.

Fig. 12. Optical transmittance(%) in visible range(400-800 nm) as a function of soaking time at 580 °C.

그림 13은 580 °C, 15분 소성한 투명유전체 후막의 단면을 보여 준다. Submicron(약 0.25 μm) 이하의 크기를 가지는 내부 기공을 보이고 있으나 전체적으로 기공의 수와 크기가 작으며 무연 투명유전체 후막과 유리 기판의 좋은 접합특성을 볼 수 있다.

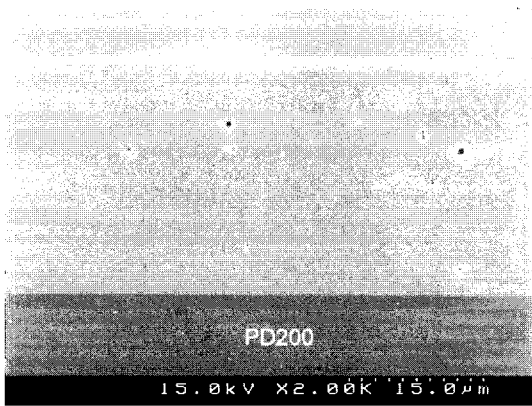


그림 13. 투명유전체 후막의 단면 SEM 사진.
Fig. 13. Cross sectional SEM of the fired thick films at 580 °C for 15min.

투명유전체 후막에 전극을 형성하고 양 전극 사이에 DC를 인가하고 전압을 올리면서 절연파괴가 일어나는 직전의 전압, 즉 내전압을 측정 한 결과는 평균 5 kV정도의 값을 가졌다.

4. 결 론

투명유전체 그린 시트를 제작하기 위해 슬러리의 조성 및 공정조건을 확립하였다. 슬러리의 최적 조성은 그린시트의 특성으로부터 $f/f+o=0.85$, $b/b+p=0.75$ 인 경우로 결정 되었다. 유기물 함량이 일정한 경우 결합제의 함량이 상대적으로 증가함에 따라 그린시트의 인장강도는 증가하나 파괴변형률은 감소하였다. 결합제와 가소제의 함량비가 일정한 경우 그린시트의 인장강도는 투명유전체 분말의 함량이 증가 할수록 감소하다가 증가하는 경향을 보이고, 파괴변형률은 투명유전체 분말의 함량이 증가 할수록 감소하였다. 그린시트를 소성하여 투명유전체 후막을 형성 시킨 결과 580 °C에서 15분 소성 한 것이 가시광선 영역에서 가장 좋은 투과

율을 보였고, 내부 기공이나 내전압 특성도 우수하였다.

감사의 글

본 연구는 21C 프론티어 연구개발사업인 차세대 정보디스플레이 기술개발사업단의 연구비(M102KR010024-04K1801-02430) 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고 문헌

- [1] 장명수, 류병길, “PDP 재료 기술의 동향”, 한국정보디스플레이학회지, 2권, 4호, p. 19, 2001.
- [2] H. S. Kim and B. H. Jung, “Possible Glass Systems for Non-Pb Dielectric Layers, Barrier Rib and Sealant in PDP”, The 3rd International Meeting on Information Display, p. 391, 2003.
- [3] 김형준, 김수길, “AC-PDP 유전체 보호막의 연구 동향-”, 전기전자재료학회지, 13권, 8호, p. 33, 2000.
- [4] A. Karas, T. Kumagai, and W. R. Cannon, “Casting Behavior and Tensile Strength of Cast BaTiO₃ Tape”, Adv. Ceram. Mater., Vol. 3, No. 4, p. 374, 1998.
- [5] L. Braun, J. R. Morris, and W. Toger Cannon, “Viscosity of tape-casting slips”, Am. Ceram. Soc. Bull., Vol. 64, No. 5, p. 727, 1995.
- [6] R. E. Milster, D. J. Shanefield and R. B. Runk, “Ceramic Processing before Firing”, Wiley, p. 418, 1978.
- [7] R. E. Milster and E. R. Twiname, “Tape Casting: theory and practice”, Am. Ceram. Soc., p. 133, 2000.