

PDP용 무연 투명유전체의 Dry Film 개발

방재철^{1*}, 이지훈¹

Development of Dry Films of Lead-free Transparent Dielectrics for PDP

Jae-Cheol Bang^{1*} and Ji-Hun Lee¹

요 약 Dry film 공정에 의해 PDP(Plasma Display Panel)용 무연 투명유전체를 제조하였다. 여러 슬러리 조성으로부터 고밀도 green sheet를 제조하는데 최적의 조성을 선정하였다. 한편, 슬러리는 양질의 green sheet를 제작하는데 적합한 shear thinning 특성을 나타냈다. 제조한 투명유전체의 열팽창계수는 유리기판인 PD-200과 유사한 $97 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 로 측정되었다. PD-200에 접합된 투명유전체의 단면 주사현미경 관찰로부터 두 층은 갭이 없이 매우 견실히 접합되어 있음을 확인할 수 있었다.

Abstract Dry film method was applied to fabricate lead-free transparent dielectric for PDP(Plasma Display Panel). From various slurry compositions, it was able to find out the best composition for producing high density green sheet. The slurry exhibited shear thinning characteristics which are known to be suitable for producing a high quality green sheet. The thermal expansion coefficient of the fabricated transparent dielectric was measured to be $97 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ which is close to the value of the glass substrate(PD-200). Cross sectional SEM of the transparent dielectric layer on PD-200 showed that the two layers were well attached each other with no observable gaps between them.

Key Words : PDP, Lead-free transparent dielectric, Dry film, Tape casting, Green sheet

1. 서 론

최근 차세대 Display 소자로 대두되고 있는 PDP(Plasma Display Panel)는 LCD에 비해 단순한 구조인 것과 더불어 광시야각, 고선명도, 비선형성, 기억기능, 장수명, 대형화 용이성 등 많은 장점을 갖고 있으며, 대형 벽걸이 TV나 HD TV 등에 높은 잠재성이 있어 국내·외에서 활발한 연구가 진행되고 있고 관련 논문과 특허가 매우 많이 나오고 있다.[1]

PDP는 상·하 유리 기판 사이에서 가스 방전 시 발생하는 진공 자외선이 하부 기판에 도포되어 있는 형광체를 여기 시켜서 여기된 전자가 기저 상태로 돌아올 때의

에너지 차에 의해서 발생하는 가시광선을 이용하여 화상을 구현한다. 그림 1은 PDP의 기본 구조를 나타낸 것이다. 여기서 상부 기판에 도포되어 있는 투명 유전체는 캐피시터로 작용하여 하여 방전 개시전압 및 방전 유지 전압을 결정하며 메모리 기능을 주는 중요한 역할을 하는 부분이다.

현재 투명유전체 재료로는 PbO 계열의 borosilicate 유리가 주로 사용되고 있다. 그러나, PbO는 폐기시에 폐수 중의 산 또는 알칼리 용액과 화학반응을 일으켜 수질 및 토양 오염에 의한 환경오염을 유발시키는 문제점이 있다. 따라서 친환경적 측면에서 무연 조성들에 대한 근본적이고 체계적인 연구가 절실히 요구되고 있다. 즉, PbO 성분 없이 투명유전체의 요구조건인 낮은 소성온도(580°C 이하), 가시광의 효율적 투과, 균열이나 뒤뜸 방지를 위해 상용 유리기판인 PD-200과 열팽창계수의 매칭성($\sim 85 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$) 등을 만족하는 조성 개발이 필요하다. PbO의 대체물질로는 Bi_2O_3 계가 잘 알려져 있다. 이 Bi_2O_3 계는 기존의 PbO계 유리의 낮은 소성온도(580°C 이하)를 10

이 논문은 2004학년도 순천향대학교 대학자체 학술연구비 지원을 받아 연구되었음.

¹순천향대학교 신소재공학

*교신저자: 방재철(Bangj@sch.ac.kr)

mol% 이하의 알칼리 원소 첨가에 의해 얻을 수 있는 것으로 보고되고 있다.[2, 3]

한편, 투명유전체는 스크린 프린팅 공정에 의해 30~50 μm의 두께로 후막을 형성한 후 소성하여 제조하는 것이 일반적인 방법인데, 원하는 두께를 형성시키기 위해 여러번 스크린 프린팅 함에 따른 표면의 불균일성, 잔류 미소공기에 의한 기포유발, 스크린 메쉬 형상에 따른 표면 조도 저하 등의 문제점이 있다. 이러한 문제점의 대안 및 대형화에 보다 적합한 공정으로 새로 개발되고 있는 것이 dry film 법으로서 현재 연구가 활발히 진행되고 있다.[2, 4, 5] Dry film 법은 유리분말과 유기물질이 혼합된 슬러리를 테이프캐스터에 의해 green sheet로 제조한 후 이를 유리 기판상에 압착하고 소결하는 제조 공정이다. 이 공정에서는 사용하는 유리 분말에 적합한 종류 및 적정 조성의 유기물질을 선정하여 기공도가 낮고, 표면이 균일하며, 유연성이 우수한 적정 두께의 green sheet를 제조하는 것이 매우 중요하다. 이전의 연구들에서 다양한 무연 및 유연계 조성에 대하여 dry film 법에 적합한 공정을 최적화한 결과가 보고되고 있다.[4, 5] 다만, green sheet의 특성은 유리조성은 물론 유리 분말의 입도, 입도 분포, 형상 등에 따라 매우 민감하게 변하기 때문에 사용할 유리 분말에 적합한 최적의 공정조건을 확립하는 것은 지속적으로 병행되어야 할 연구 과제이다.

본 연구를 통하여 기존의 Pb계 유리의 투명유전체를 대체하고자 투명유전체의 요구조건을 만족하는 것으로 보고된[2] Bi₂O₃계 유리를 선정하여, 제조한 유리 분말에 적합한 dry film 공정을 확립하고, 이를 확인하기 위한 여러 물성 평가를 행하였다.

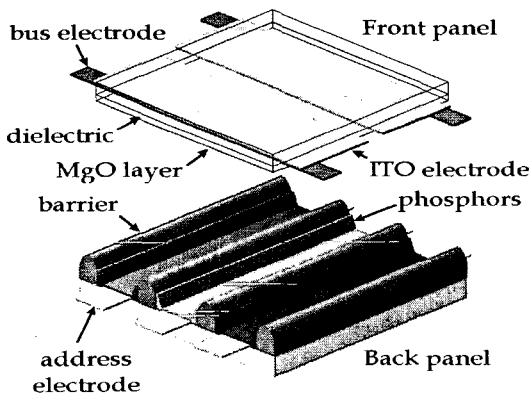


그림 1. PDP 기본 구조

2. 실험방법

무연 투명유전체로 선정된 조성은 표 1과 같다. 목적 조성의 유리를 제조하기 위하여 출발 원료로 99.9% 이상의 순도를 가지는 Bi₂O₃(고순도화학연구소, 일본), B₂O₃(고순도화학연구소, 일본), SiO₂(고순도화학연구소, 일본), ZnO(고순도화학연구소, 일본), SnO(고순도화학연구소, 일본), Na₂O(고순도화학연구소, 일본)를 표 1의 조성비에 맞게 칭량한 후, 건식으로 균일하게 혼합하고 이를 Pt 도가니에 넣고 전기로에서 1100℃의 온도에서 30분 유지하여 균질한 액상을 형성시킨 후 급냉하였다. 급냉한 유리는 지르코니아 볼로 밀링하여 유리 분말을 제조하였다.

표 1. 무연 투명 유전체의 조성 (wt%)

Bi ₂ O ₃	B ₂ O ₃	SiO ₂	ZnO	SnO	Na ₂ O
12	24	11	48	1	4

Dry film 법에 사용할 green sheet를 제조하기 위한 슬러리 제조공정은 다음과 같다. 제조한 유리 분말에 결합제로 PVB(Polyvinyl Butyral), 가소제로 DBP(Dibutyl Phthalate), 유기물의 용제로 toluene과 에탄올의 혼합액을 첨가한 후, 24시간 밀링하고 밀링시 슬러리에 유입된 기포를 제거하기 위해 진공 챔버에서 탈포를 하였다. 탈포된 슬러리는 자동 테이프캐스터에서 ~50μm 두께의 green sheet로 성형하였다. 한편, 슬러리는 바인더 및 가소제의 양에 따라 유동 특성 등이 다르게 나타나며 이에 따라 green sheet의 질이 결정되는데, 기공이 적고 유연한 green sheet를 제조하기 위한 최적의 조성을 찾고자 바인더/가소제의 상대비를 여러 가지로 하여 제조하였다. 슬러리의 유동특성을 평가하기 위한 점도는 회전형 점도계(VISCOMETER, DV-III+, Brookfield Co, USA)를 사용하여 상온에서 측정하였으며, 건조된 green sheet의 밀도는 아르키메데스법에 의해 측정하였다.

건조된 green sheet를 PD-200 유리 기판 위에 올려놓고 80℃로 예열된 라미네이션 장치에서 20kg/cm²의 하중으로 30초간 열 압착하였다. 라미네이션된 유리기판을 전기로에서 넣고 450℃에서 4시간 유지하여 바인더 burn-out을 한 후, 580℃에서 30분간 소결을 하였다. 소결된 투명유전체의 미세조직은 주사전자현미경(Jeol, JSM-5310, Japen)을 이용하여 관찰하였고, 열팽창 계수는 dilatometer(DIL402PC, Netzsch, Germany)를 이용하여 측정하였다.[6] 그림 2에 앞서 언급한 투명 유전체의 전체적인 제조 공정 및 측정에 대한 흐름도를 나타내었다.

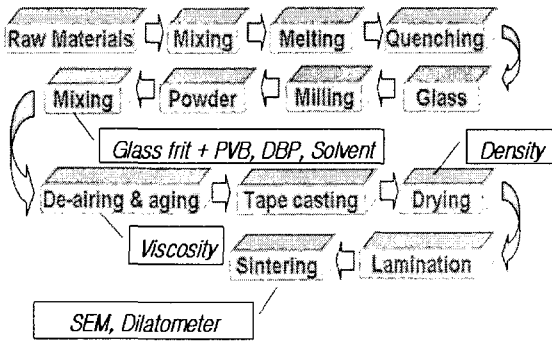


그림 2. 투명 유전체 제조 공정

3. 결과 및 고찰

투명 유전체의 여러 요구조건 중에서 상용 기판 유리인 PD-200과의 열팽창계수의 매칭성은 구조적 안정성을 위해 대단히 중요한 인자이다.[3, 6] 제조한 유리의 열팽창계수를 dilatometer로 측정하였으며 이를 그림 3에 나타내었다. 이 그래프로부터 유리전이온도(T_g)인 450°C 이하의 온도범위에서 계산된 열팽창계수는 $97 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 로써 PD-200의 $85 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 와 유사한 값을 나타내었다.

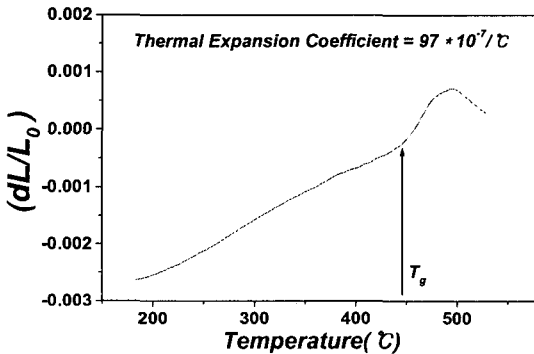


그림 3. 투명 유전체의 열팽창 계수

양질의 green sheet는 기공도가 낮아 밀도가 높으면서 유연성이 뛰어나야 한다.[7] 이러한 특성은 슬러리의 조성 및 유동 특성과 밀접한 관계가 있기에 표 2에 나타낸 바와 같이 바인더/가소제의 상대비가 다른 여러 조성의 슬러리를 제조하여 이들의 점도를 측정하였으며, green sheet 형성 후 건조된 다음의 밀도를 측정하였다. 그림 4는 결합제/가소제의 상대비가 다른 5가지의 슬러리 조성에 대해 점도계 실린더 회전속도에 따른 점도값의 변화를 측정된 결과이다. 그림 4에 나타난 바와 같이 결합제

의 양의 증가에 따라 점도가 상승하는 것을 알 수 있다. 한편, 점도계 실린더 회전속도의 증가에 따라 시험한 모든 조성에서 슬러리의 점도가 감소하는 것을 볼 수 있는데, 이는 이 슬러리가 shear thinning 특성이 있음을 나타낸다. 즉, 실린더의 회전속도는 전단 변형율(shear rate)과 비례하는 인자로서 제조된 슬러리는 전단 변형율의 증가에 따라 점도가 감소하는 shear thinning 특성을 나타내고 있는 것이다. 이는 슬러리가 닥터블레이드에서 전단변형되는 순간에는 낮은 점도를 갖다가 변형 후 건조단계에서는 상대적으로 높은 점도값을 갖고 변형된 sheet의 모양을 일정하게 유지하는데 필수적인 특성이다.

표 2. Tape casting 슬러리 조성표 (wt%)

	Frit	PVB (결합제)	DBP (가소제)	solvent (용제)
1	60	3.84	2.76	33.4
2	60	4.34	2.26	33.4
3	60	4.84	1.76	33.4
4	60	5.34	1.26	33.4
5	60	5.84	0.76	33.4

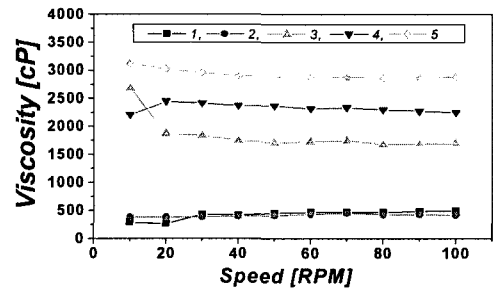


그림 4. 투명 유전체 슬러리의 점도 특성

위 조성으로 제조한 green sheet의 건조 후 밀도를 측정하여 기공도의 상대적 양을 비교하고자 하였으며 이를 그림 5에 나타내었다. 그림에서와 같이 슬러리 조성에 따라 밀도 값이 약 $1.7 \sim 3.2 \text{ g/cm}^3$ 로 큰 차이를 나타냈는데, 조성 3의 슬러리로 제조한 green sheet가 가장 밀도가 높았다. 바인더가 상대적으로 적은 경우 유리 분말을 충분히 결합시키기에 부족할 수 있으며, 반대의 경우는 유동성이 낮아 분말의 움직임이 용이하지 못해 균일하게 분산되는 것이 제한된다. 즉, 적당한 양의 바인더 하에서 원활한 유동성과 결합에 의해 기공도가 최소화된 유연한 green sheet가 제조되며, 본 연구에서는 조성 3이 가장 적합한 것으로 판명되었다.

투명유전체가 유리 기판에 소결 후에 긴밀히 접합되는

가를 알아보기 위해 표 2의 조성 3에 대해 소결 후의 단면을 주사전자 현미경으로 관찰하였으며, 이를 그림 6에 나타내었다. 그림에서와 같이 투명유전체와 유리 기판 간에 층간 갈라짐 같은 것은 전혀 관찰되지 않고 매우 긴밀하게 접합되어 있음을 알 수 있었다. 그리고 투명유전체 두께는 매우 균일하였으며 ~45 μ m로 원하는 두께로 제조할 수 있었다. 다만, 미세 조직상에서 국부적으로 기공이 관찰되었으며 특정 영역에 집중되기도 하였다. 가시광선의 투과도를 높이기 위해서는 이러한 기공도를 최소화해야 하며 이를 위한 소결 프로파일 등의 연구를 진행 중에 있다.

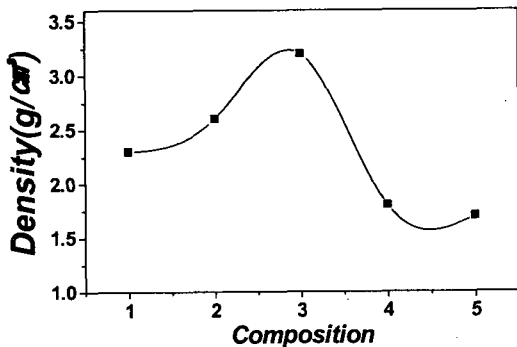


그림 5. 슬러리 조성별 Green sheet의 밀도 변화

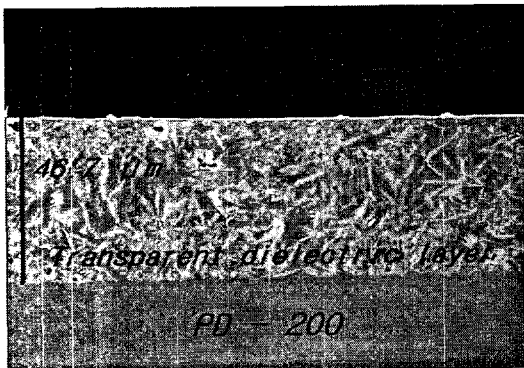


그림 6. 조성 3으로 제조한 투명유전체의 소결 후 단면 SEM 사진

4. 결론

PDP용 무연 투명유전체 조성을 선정하여 이를 dry film법으로 제조하기 위한 최적의 슬러리 조성 및 공정 조건을 확립하였다. 상용 유리기판인 PD-200 상에서 투명유전체의 구조적 안정성은 두 재료간 열팽창 계수에

의해 결정되는데, 선정된 무연 투명유전체 조성의 열팽창 계수는 $97 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 로써 PD-200과 유사하였다. PVB와 DBP의 상대비가 다른 여러 조성의 슬러리를 제조하여, 테이프캐스팅 직전의 점도와 건조 후 green sheet의 밀도를 측정하였다. 슬러리는 green sheet를 제조하기에 적합한 shear thinning 특성을 보였으며, green sheet의 밀도는 조성에 따라 1.7~3.2 g/cm³ 범위의 값을 나타냈다. 밀도가 가장 높은 3.2 g/cm³인 조성의 green sheet를 PD-200상에 라미네이션 한 후 소결된 단면을 관찰하였다. 투명유전체는 ~45 μ m로 균일한 두께로 도포되었으며, 유리 기판 간에 층간 갈라짐 없이 매우 긴밀하게 접합되었다.

5. 참고문헌

- [1] 장명수 외, "PDP 재료 기술의 동향", 한국정보디스플레이학회지, 2권, 4호, pp. 19-29, 2001.
- [2] 정병해 외, "친환경 재료개발을 위한 PDP용 Pd-free 프린트 조성개발", 한국정보디스플레이학회지, 5권, 4호, pp. 7-11, 2003.
- [3] 민병옥, "PDP용 무연 투명유전체의 제조 및 특성", 연세대학교 대학원 세라믹 공학과. 2004.
- [4] 허성철 외, "PDP 무연 투명 유전체 후막의 형성 및 특성", 한국전기전자재료학회지, 17권, 10호, pp. 1107-1113, 2004.
- [5] 허성철 외, "PDP 투명유전체 형성용 Green Sheet 제조", 한국세라믹학회지, 41권, 4호, pp. 277-283, 2004.
- [6] 김덕남, "PDP용 투명유전체 연구", 순천대학교 산업대학원 재료 금속공학과. 2000.
- [7] L. Braun, et al. "Viscosity of tape-casting slip" Am Ceram. Soc. Bull., Vol.64, No.5, pp. 727-729, 1995.

방재철(Jae-Cheol Bang)

[정회원]



- 1988년 2월 : 고려대학교 금속공학과 (공학사)
- 1990년 2월 : 고려대학교 금속공학과 (공학석사)
- 1996년 8월 : Virginia Tech 재료공학과 (공학박사)
- 1996년 9월 ~ 현재 : 순천향대학교 신소재공학과 부교수

<관심분야>

마이크로파 유전체, FPD용 소재, 초전도 박막재료

이 지 훈(Ji-Hun Lee)

[정회원]



- 2004년 8월 : 순천향대학교 신소재공학과 (공학사)
- 2004년 8월 ~ 현재 : 순천향대학교 신소재공학과 석사 과정

<관심분야>

마이크로파 유전체, 세라믹 재료, 투명 유전체