

## PDP용 BaO-ZnO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SiO<sub>2</sub>계 glass past의 제조와 특성

손명모, 이현수, 이창희\*, 이상근\*, 박희찬\*

대구공업대 보석디자인학과, \*부산대학교 재료공학부

## Preparation and properties of BaO-ZnO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SiO<sub>2</sub> Glass for PDP paste

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

Daegu Technical College, Pusan N. Uni.\*

### 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-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. DTA, and XRD were used to characterize BaO-ZnO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> glasses. In this present study, PbO free paste had thermal expansion of  $74 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ , DTA softening point of 460 $^{\circ}\text{C}$ , and firing condition of 520 $^{\circ}\text{C}$ , 20min

**Key Words** : PDP, glass, PbO free

### 1. 서 론

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

따라서, 환경문제를 고려한 PbO free paste의 개발이 시급하며 일부 격벽용 유전체 및 무연 유전체를 일본등지에서 연구 개발중에 있다. 본 연구에서는 PbO 대신에 BaO와 ZnO를 치환하고, 저융점 glass former인 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가시키고 부분 glass former이면서 융점이 비교적 낮은 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 도입하여 BaO-ZnO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SiO<sub>2</sub> 계의glass frit를 개발하

였다. V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>와 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 적절한 혼합비가 glass 연화점과 융점을 낮추어 줄 수 있었고 기존 PbO계 유리와의 유사한 유전율과 열팽창계수 값을 가진 조성을 찾을 수 있었다. 열분석, 열팽창계수, 유전율 측정 등을 통하여 PbO계 유전체 paste와 비교분석한 결과 520~540 $^{\circ}\text{C}$ 에서 소결시 기존 PbO계 frit와 같은 양호한 물성치를 얻을 수 있었다.

### 2. 실험

#### 2.1 유리조성 및 시편제조

BaCO<sub>3</sub>, ZnO, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 고순도 silica등의 원료를 사용하여 Table 1과 같은 유리조성비에서 원료를 혼합하고 1100~1200 $^{\circ}\text{C}$ 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 기관시편)위에 Coating 하여 각 소결온도에 20분~1시간 소결 후 냉각시켜 시편으로 사용하였다.

Table 1 Chemical composition of frit glass(mol%).

Oxide (mol%) Sample	BaO	ZnO	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SiO <sub>2</sub>
S-1	15	10	28	42	5
S-2	15	10	31.5	38.5	5
S-3	15	10	35	35	5
S-4	15	10	38.5	31.5	5
S-5	15	10	42	28	5
S-6	15	10	45.5	24.5	5
S-7	15	10	49	21	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 승온속도 10°C/min으로 상온에서 700°C 까지이고, X-선 회절분석의 측정조건은 2θ=10~70° 였고, 주사속도는 2°/min 였고, Ni-filter로 단색화 시킨 CuKα(1.5405Å)선을 이용하였다. 유전특성을 측정하기 위하여 시료를 직경 약 10mm, 두께 1mm로 연마한후 양면에 은 전극을 도포하고 LCZ메타를 사용하여 시료의 정전 용량을 측정하고 비유전율을 계산하였다. 열팽창계수는 TMA를 이용하여 50~320°C에서 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 열분석 결과

Fig. 1 은 각 시료의 열분석 결과이다. 각 조성에서의 유리가 용융되는 온도는 600~700°C사이로 분포 하였고, 유리 연화온도는 470°C~580°C이었다. 유리의 용융점이 670~690°C 부근이며 연화점이 520°C이상인 조성을 가진 유리는 거의 소결이 불가능하였다. 그러나 비교적 낮은 연화점인 520°C이하의 연화점과 낮은 용융온도를 갖는 조성에서는 520~560°C 사이의 온도에서 충분히 균질한 유리층을 얻을 수가 있었다.

### 3.2 X-선 회절결과

Fig. 2는 열분석 상에서 거의 유리화 되었을 것으로 예상되는 550~600°C부근에서 소성한 시편의 X-

선 회절 분석결과이다. Fig. 1의 열분석 결과에서 볼 수 있듯이 모든 sample이 주어진 온도 범위에서 전부 비정질 glass로 존재하였다.

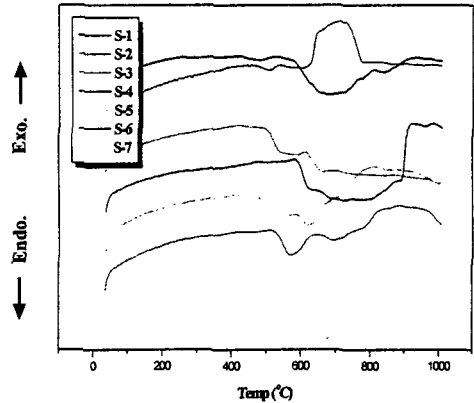


Fig. 1 DTA curve of BaO-ZnO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SiO<sub>2</sub> glass.

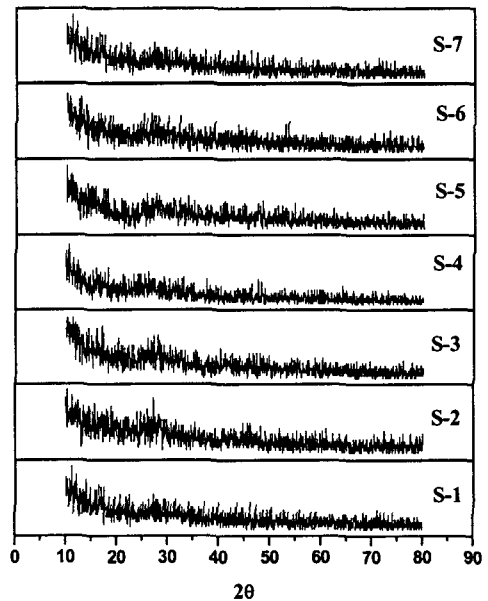


Fig. 2 XRD patterns of sample at 560°C.

### 3.3 유전율 및 열팽창계수 측정결과

Fig. 3은 S-5의 열처리 온도에 따른 유전율의 변화를 측정한 것으로 소결온도가 증가할수록 유전율이 약간 증가하고 있다. 그러나 실제로는 연화온도 부근인 470°C에서는 10정도이나 490°C 이상에서는 15정도로 거의 유전율 값에 큰 변화가 없다.

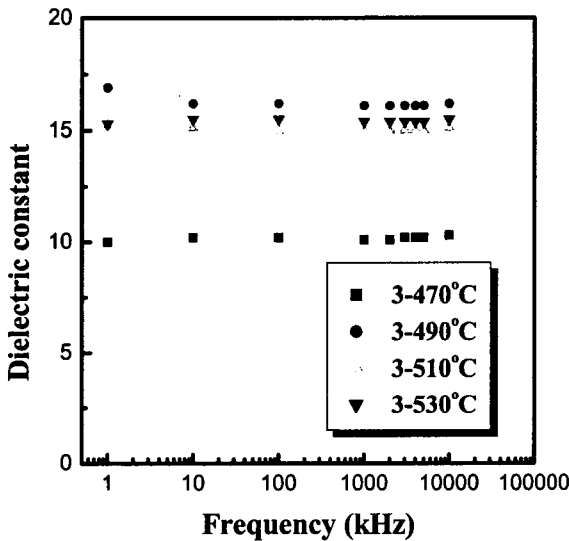


Fig. 3 Dielectric constance of heat treated sample.

Fig. 4는 S-3과 S-5에 대한 열팽창계수의 측정결과로 열팽창계수는 각각  $89 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ ,  $71 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$  였다. S-5의 열팽창 계수 값은 기존 PbO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>계의 frit 유리와 거의 같은 값이다. 상기 결과들을 토대로 기존 PbO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>계 유연 frit와 개발한 frit 유리를 비교 분석한 결과를 표 2에 나타내었다. 기존 유연 frit는 백색과 흑색의 Color를 가지나, S-1, S-3, S-5는 황갈색 및 황색의 Color를 가졌다. 열팽창 계수는 S-5 조성만이  $71 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$  로 PbO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- SiO<sub>2</sub> 계의 열팽창계수 값인  $74 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$  와 거의 비슷한 값을 가졌으나 S-1과 S-3은 각각 123과 89로 다소 높은 열팽창 계수를 가졌다. DTA상의 변형영역은

470~510°C로 520~560°C영역에서 20분간 소결한 결과 균질한 유리질 층을 얻을 수 있었다.

이상과 같은 물성치의 비교로부터 BaO-ZnO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SiO<sub>2</sub>계 유리조성에서 PbO free 유전체 paste를 충분히 개발할 수 있으며 환경적 측면의 문제점을 해결 할 수 있었다.

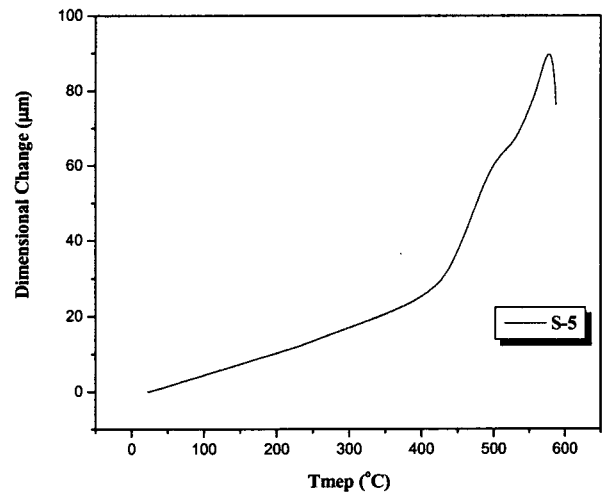
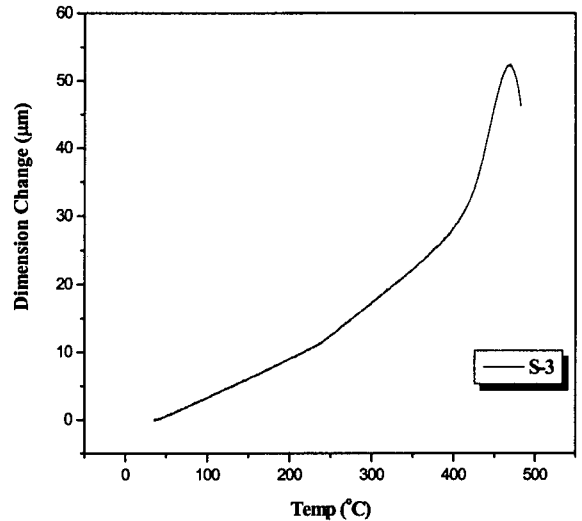


Fig. 4 Expansion coefficient of the S-3 and-5.

**Table 2 Properties of PbO rib paste and PbO free frit.**

Code	YPW040	YPW050	YPW051	S-1	S-3	S-5
Glass type	PbO-B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub>	PbO-B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub>	PbO-B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub>	BaO-ZnO -B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 5'-SiO <sub>2</sub>	BaO-ZnO -B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 5'-SiO <sub>2</sub>	BaO-ZnO -B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 5'-SiO <sub>2</sub>
Color (After Firing)	Black	White	Black	Yellowish Brown	Yellow	Yellow
Thermal Expansion Coef.(×10 <sup>-7</sup> /°C)	74	74	74	123	89	71
DTA Transformation Point	455	455	460	.	.	.
DTA softening point				510	476	480
Firing Condition (°C-min)	540-10	540-10	560-10	540-20	540-20	540-20
Feature	Dielectric paste	Dielectric paste (Rear Panel)		Dielectric paste		

#### 4. 결론

본 연구에서 개발한 PDP유전체용 BaO-ZnO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SiO<sub>2</sub>계 PbO free glass frit의 시험에서 결론은 아래와 같다

1. V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>와 저융점 glass former인 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 적절한 조성비에 의해 540°C 부근에서 20분 이내에 충분히 용착되는 PbO free dielectric paste를 개발하였다.
2. 개발한 유전체 frit는 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 조성비에 따라서 연화점과 열팽창계수가 변화하였다.
3. 개발된 PbO free paste는 기존의 PDP용 rib paste 및 black stripe용 유전체 paste와 거의 같은 물성치를 얻었다. 그리고 유전율은 약 10이었다.

#### 참고 문헌

- [1] S. Fujimine, Y. Aok and 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, No1 ED-23, No. 3, 313~318. 1976
- [4] E-H. Choi, et. al. J. Appl. Phys., Vol 86, No. 11, pp. 6525~27(1999)