

Fabrication and Characterization of Bi-Based Frit Film for PDP Transparent Dielectric Front Panel

Sang-Jin Lee[†], Joo-Won Kim, and Jong-Hee Hwang*

Department of Advanced Materials Science and Engineering, Mokpo National University, Muan 534-729, Korea

*Glass & Display Team, Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Seoul 153-801, Korea

(Received July 9, 2007; Accepted September 3, 2007)

PDP 투명 유전체용 Bi계 프릿트 필름의 제조 및 특성분석

이상진[†] · 김주원 · 황종희*

국립목포대학교 신소재공학전공

*요업(세라믹)기술원 유리디스플레이팀

(2007년 7월 9일 접수; 2007년 9월 3일 승인)

ABSTRACT

Ceramic green sheets consisting Bi-based glass frit were fabricated for an application to PDP transparent dielectric front panel. The dispersion condition of the slurry for tape casting was pre-examined, and two kinds of binder and plasticizer were used in the non-aqueous slurry system. In the fabrication process for the frit film, the properties such as dry and firing shrinkage, elongation, and transmittance were examined at the condition of various mixing ratio of plasticizers. In the mixing ratio of polyethylene glycol to dibutyl phthalate of 3:5 wt%, a good adhesion, elongation and transmittance were observed at the firing temperature of 580°C. The photograph for the cross section of the interface was also showed a dense microstructure.

Key words : Green sheet, PDP, Tape casting, Shrinkage, Elongation, Transmittance

1. 서 론

PDP(plasma display panel)-용 유전체 재료는 전면 기판에 형성되는 투명유전체와 배면 기판의 표면에 형성되는 반사 유전체의 두 가지 종류가 있다. 이를 유전체 재료는 열팽창계수가 $75\sim85\times10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 범위로 유리 기판과 유사하여야 하며, 소성 온도가 560~580°C 범위인 물리적 특성을 가져야 한다. 투명 유전체 재료의 경우에는 이러한 특성과 더불어 70~80% 이상의 광 투과율이 요구되고 있고, 30 μm 유전체 두께에서 내전압 특성이 15 KV 이상이 되어야 한다.¹⁻³⁾ 이러한 요구조건을 만족시키는 재료로서 현재 사용되고 있는 유전체 재료는 격벽 재료와 유사한 PbO-SiO₂-B₂O₃ 계열의 재료가 사용되어져 왔다. Pb를 사용한 유리 조성은 고굴절을 특성과 저융점의 특성으로 인해 전자부품에 널리 사용되어 왔으나, 환경오염 문제를 야기하는 문제로 앞으로 시급한 해결로 대두되고 있다.^{4,5)} 현재 납이 함유된 유리조성을 대체할 Pb-free 유리조성의 연구가 활발하게 이루어지고 있지만 아직까지 PDP의 유전체에

서 Pb-free 유리조성을 찾기는 쉽지 않다. 몇몇의 Pb-free 조성, 특히 Bi, Zn, P₂O₅계 유리조성 등이 언급되고 있으나 학술적인 의미에서 특별한 결과가 보고 또는 논의가 되지 않고 있다. 최근에 이와 같은 PbO 함유의 저융점 frit소재를 친환경의 무연계 투명유전체로 대체하기 위한 연구로 Bi₂O₃를 중심으로 하는 유리조성 연구가 진행되고 있다. 대표적인 조성으로 Bi₂O₃-ZnO-B₂O₃계를 들 수 있으며, 알칼리 원소의 첨가에 의해 유리전이 온도를 조절할 수 있다.⁶⁾

투명 유전체 형성방법으로는 스크린 프린팅(screen printing)법이 이용되어지고 있으나, 이 공정은 여러 번의 반복에 의한 막을 형성시켜야 하며 이로 인한 쉬운 기포 발생과 표면의 불균일성에 의한 고르지 않은 유전 특성 등의 결점이 나타나기 때문에 이 공정을 대체 할 수 있는 새로운 제조 공정의 개발이 요구되고 있다. 이러한 문제를 해결하기 위해 dry film 법이 사용되는데, 이것은 테이프 캐스팅 공정에 의해 제조되는 그린시트를 이용한다. 테이프 캐스팅 공정은 얇은 두께 조절과 고품질 대면적의 세라믹 시트를 제조하기 위한 저 비용 공정이며, 일반적으로 수십에서 수백 마이크론 정도 두께의 그린 테이프를 제조하며, 특히 성형된 테이프의 밀도, 표면상태, 유연성이 외에 두께 조절이 중요한 변수로 작용하기 때문에 이

[†]Corresponding author : Sang-Jin Lee

E-mail : lee@mokpo.ac.kr

Tel : +82-61-450-2493 Fax : +82-61-450-2490

Table 1. Batch Compositions for Each Slurry (wt%)

Component (wt%) Batch	Powder	Binder	Plasticizer		Dispersant	Solvent (azotropic+ethyl acetate)
			PEG	DBP		
1	54	8	6	2	2	28
2	54	8	5	3	2	28
3	54	8	4	4	2	28
4	54	8	3	5	2	28
5	54	8	2	6	2	28

러한 특성에 영향을 미치는 슬러리 성질을 조절하는 것이 매우 중요하다고 볼 수 있다.⁷⁻⁹⁾

본 연구에서는 PDP 투명유전체 재료로 사용되는 그린시트 중에서, 최근에 각광을 받고 있는 Bi계 유리조성을 바탕으로, 슬립의 물성에 영향을 미치는 결합제와 가소제의 종류와 첨가량을 변화시켜가며, 비수계 시스템에서 제조된 각 그린시트의 특성을 고찰하였다. 특히 비수계 슬러리 내에서의 가소제의 종류와 첨가량의 변화에 따른 시트의 물성 변화에 초점을 두고 소성 전·후 특성을 고찰하였다.

2. 실험방법

2.1. 사용된 프리트의 특성

그린시트 제조에 사용된 재료는 기존에 PDP 투명유전체의 재료로 사용되어진 Pb계 조성 대신 친환경 재료로써 Bi가 주성분인 Bi_2O_3 - ZnO - B_2O_3 계 조성으로 이루어진 프리트 분말을 사용하였으며 그 미세구조를 Fig. 1에 나타내었다. 평균입경이 약 $3.5 \mu\text{m}$ 이었으며, 입자들은 어느 정도 응집된 상태를 나타내었으며, 측정된 비표면적은 $2.7 \text{ m}^2/\text{g}$ 을 나타내었다.

2.2. 그린시트의 제조

결함이 없는 높은 밀도의 소결체를 얻기 위해서는 먼저 균일하고 고 충전된 슬러리를 제조하는 것이 중요하다. 이를 위해 Bi계 프리트 분말을 사용, 적절한 분산제

와 용매의 선택에 의하여 양호한 분산조건을 이전의 실험에 의하여 확립하였다.¹⁰⁾ 분산실험을 통하여 azotropic 성분에 에틸아세테이트가 혼합된 용매조건에서 암모늄계 분산제를 약 2.0 wt% 첨가하여 분체의 분산 안정성을 유지하도록 하였다. 분산된 슬립에 결합제로는 T_g 값이 각각 20°C(Binder A), 55°C(Binder B)인 두 종류의 비닐계 결합제를 사용하였고, 가소제로는 예비실험을 통하여 사용된 결합제와 슬러리 시스템에 잘 적용되는 DBP (Dibutyl phthalate)와 PEG (Polyethylene glycol)를 각각 사용하였다. 결합제와 가소제의 총 첨가량과 조성비는 투명유전체 분말에 대하여 결합제 양은 일정한 상태로 유지하고 가소제의 종류와 중량비를 변화시켜가며 가소제 첨가효과를 고찰하였다. 실험에 사용된 각 슬러리의 조성을 Table 1에 나타내었다.

가소제의 경우 전체 함량의 8 wt%를 첨가 하였으며, 이 때 두 가소제의 혼합 비율은 6:2에서 2:6까지 변화시켰다. 분산제, 가소제 및 결합제를 동시에 혼합하면 유기물들이 입자 표면에 경쟁적으로 흡착되어 완전한 분산을 어렵게 하기 때문에 용매, 분산제, 투명유전체 분말을 서로 코니아 볼을 사용하여 4시간 동안 1차 혼합한 후, 결합제 및 가소제를 첨가하고 24시간 동안 2차 볼밀링을 실시하여 균일한 슬러리를 제조하였다. 혼합된 슬러리는 진공탈포 후 일정한 점도를 유지한 상태에서 테이프 캐스터 장치를 이용하여 mylar 필름 위에 그린시트로 성형하였다. 캐스팅된 그린시트는 상온에서 건조하였다. 건조된 테이프는 열수축이 없는 PD-200 글라스에 부착 후 공기 중에서 열처리 하였다.

2.3. 소성공정

테이프캐스팅 공정에 의해 제조된 그린시트를 투명유전체 글라스의 소성온도인 550~580°C 사이에서 소성을 하였다. 소성 시 base 기판으로 열수축이 없는 PD-200 유리판을 사용하였으며 그 위에 코팅시킨 후 각 온도에서 소성을 행하였다. 소성 스케줄은 결합제와 가소제의 완전한 탈지를 위하여 저온에서 두 번에 걸쳐 유지시간을 주었다. 상세한 소성 스케줄을 Fig. 2에 나타내었다. 최고 소성온도의 경우, 그 영향을 고찰하기 위하여 유지시간은 동일하게 하고 3가지 다른 온도에서 소성을 실시하였다.

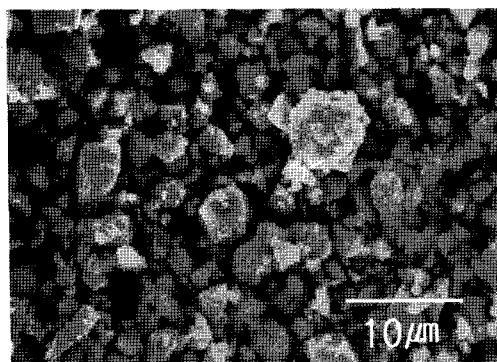


Fig. 1. SEM micrograph of Bi-based glass frit.

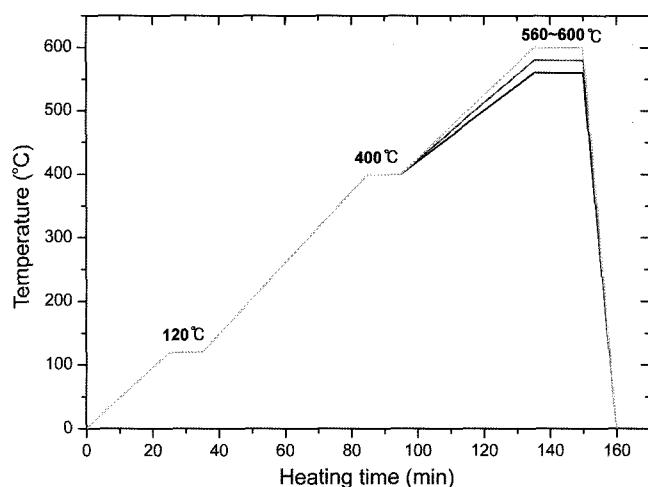


Fig. 2. Heating schedule for green sheet.

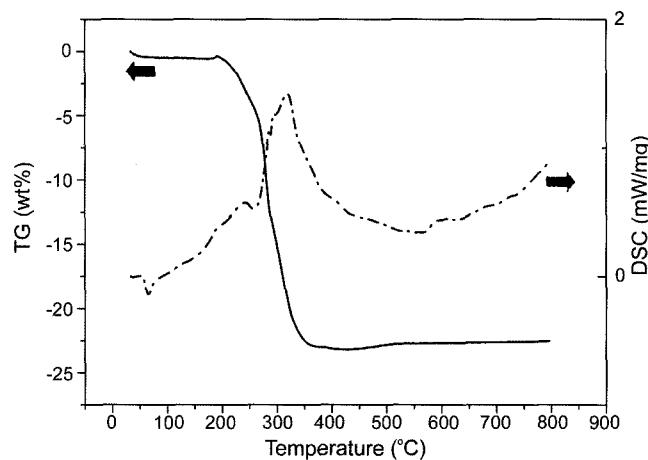


Fig. 3. Thermal decomposition behavior of green sheet containing binder A and plasticizers.

2.4. 물성 평가

시트의 건조, 소성 수축률은 테이프 캐스팅 후에 blade 높이, 시트의 건조두께, 시트의 소성두께를 마이크로미터로 5회 이상 측정하여 각각의 평균값으로 수축률을 결정하였다. UV/VIS/NIR Spectro-photometer(V-570, JASCO, Japan)를 사용하여 소성된 그린시트의 투과율을 알아보았고, 소성온도에 따른 투과율의 변화도 함께 고찰하였다. 모든 투과율 실험은 소성 시에 불규칙한 열 수축이 발생하지 않고 균일한 수축을 하는 PD-200 유리판에 압축시

켜 부착시킨 후 공기분위기에서 소성한 후 실시하였다. 결합제 및 가소제의 열분해 거동에 있어 반응온도 및 반응열 그리고 온도에 따른 질량변화 등을 측정하기 위하여 시마즈사의 TA Instruments DSC, TG 10을 이용하였다. 소성된 글라스 필름은 다이아몬드 커터를 절단한 후 그 파단면을 광학현미경을 사용하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 결합제 및 가소제의 열분해 특성

비닐계 결합제 A와 두 종류 가소제를 첨가한 그린시트의 열분석 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 질량변화는 약 200°C 부근에서부터 350°C까지 발현되었으며, 바인더와 가소제가 모두 열분해되어 시트의 연화온도 이전에 모두 제거되어졌다. 총 질량변화량은 약 23%정도 발생하였다. 수분증발로 인한 흡열피크가 약 70°C에서 발생하였고, 250°C와 350°C에서 유기물의 탈지에 의한 빌열피크가 관찰되었다. 이는 프릭트 필름의 소성온도인 약 580°C보다 낮은 온도에서 유기물들이 모두 열분해 되었음을 보여주고 있다. 결합제 B의 경우도 위의 결과와 같이 580°C 이전에 완전히 열분해 되었다.

3.2. 소성 전 그린시트의 특성

가소제의 첨가량 변화에 따른 수축률 변화를 Table 2에 나타내었다. 테이프 성형 시 blade 높이를 200 μm로 고정하였으며, 시트의 수축률 중 건조수축률은 각각 5가지 조건의 건조된 시트에서 100~150 μm 사이의 두께로 측정되어 약 25~50%의 건조수축률을 보였다. 소성수축률의 경우는 상당히 많은 수축과 함께 약 85%의 수축률을 보였다.

가소제 혼합비에서 DBP의 첨가량 증가에 따라 대체적으로 건조수축률의 감소를 보였으나, 결합제와의 상호 작용에 의하여 각 시트는 수축률에 차이를 보였다. PEG와 DBP의 비율을 6:2에서 2:6으로 변화 시, 6:2 비율보다 보다 PEG가 과량 첨가된 경우 시트가 flexible한 성질이 발현되지 않으며 쉽게 부서졌고, 2:6 비율보다 DBP가 과량 첨가된 경우는 시트의 연성이 심하여 base 기판으로 쓰여질 PD-200 유리판에 부착하기 위한 공정이 불가능하였다.

Table 2. Variation of Sheet Thickness at Each Plasticizer Content

Batch	Plasticizer mixing ratio		Blade Height (μm)	Thickness after drying (μm)		Thickness after firing (μm)	
	PEG	DBP		Binder A	Binder B	Binder A	Binder B
1	6	2	200	148	141	29.0	28.7
2	5	3	200	115	136	29.1	28.5
3	4	4	200	156	103	28.7	28.5
4	3	5	200	135	129	28.6	28.6
5	2	6	200	128	105	28.5	30.8

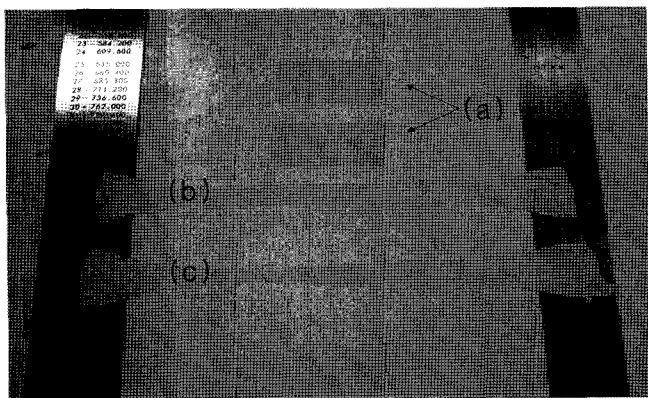


Fig. 4. Elongation behavior of green sheets using (b) binder A, and (c) binder B at PEG : DBP = 3 : 5 content. (a) are the green sheets before elongation test.

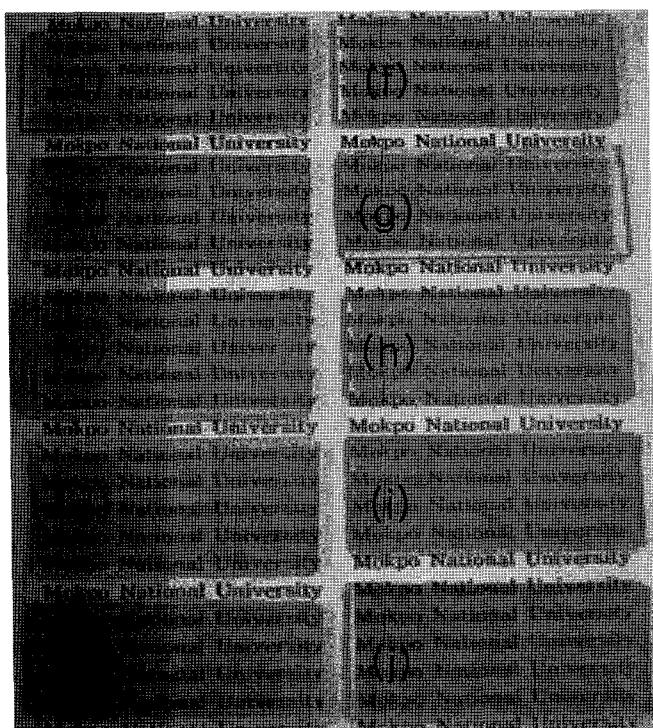


Fig. 5. Photographs of fired frit film at different plasticizer (PEG : DBP) contents of (a) 2 : 6, (b) 3 : 5, (c) 4 : 4, (d) 5 : 3, (e) 6 : 2, (f) 2 : 6, (g) 3 : 5, (h) 4 : 4, (i) 5 : 3, and (j) 6 : 2 (a~e : binder A, f~g : binder B).

그린시트의 물성을 두 가지 결합제 하에서 가소제 비율 PEG:DBP=3:5을 선택하여 시트의 접착정도와 연신율을 실험하였고, 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 다른 조건의 가소제 비율에 비하여 적절한 접착성질을 나타내었으며, 연신율도 결합제 종류에 상관없이 뛰어난 결과를 나타내었다. Fig. 4(a)는 늘리기 전의 시트를 나타내고 있으며, 전조 시킨 후 3배 이상 잡아당겨도 끊어지지 않고 계속 신장되었다. 반면에 PEG의 첨가량이 DBP 함량보다

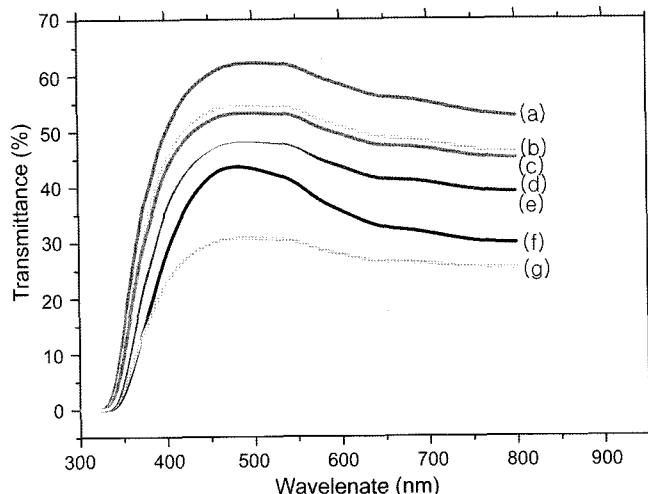


Fig. 6. Transmittance of fired sheets (firing temperature : 580°C) at different plasticizer (PEG : DBP) contents of (a) 3 : 5 (binderA), (b) 3 : 5 (binderB), (c) 4 : 4 (binderA), (d) 4 : 4 (binderB), (e) 5 : 3 (binderA), (f) 5 : 3 (binderB), and (g) 6 : 2 (binderA).

많은 시트의 경우는 연신율 실험에서 쉽게 부서지거나 절단되는 경향을 보였으며, 접착성질도 상대적으로 감소하였다. PEG에 비해 DBP의 양이 많은 경우(PEG:DBP=2:6)는 시트를 PD-200 유리판에 접착시키는 공정에서 3:5에 비하여 끈적거림이 심하여 접착공정 시 어려움이 발생하여 본 실험에서는 제외하였다.

3.3. 소성 후 그린시트의 특성

소성된 프로트 필름의 투광성 정도를 Fig. 5에 나타내었다. 각 조성에 따라 샘플의 색상이 조금씩 다르게 나타났으며, 사진 상으로는 투광도를 식별하기 어렵지만, (a),(b)와 (f),(g) 샘플의 경우 상대적으로 양호한 투광성을 보였으며, 이러한 시편은 가소제 조성에서 DBP의 함량이 더 많은 경우이며, 결합제의 종류에 관계없이 투광성이 빌현되었다.

소성 수축률은 이전의 Table 2에 나타낸 바와 같이, 건조 수축보다 많은 수축이 일어나 약 85%의 수축이 발생하여 30 μm 이내의 두께를 나타내었다. 각 조성의 시트는 소성 후 큰 차이 없이 비슷한 두께를 나타냈고, 소성 후 프로트 필름의 색은 소성전과 같은 색을 띠어서 소성 후에 색상의 변화는 없었다.

광투과율 측정 데이터는 Fig. 6에 나타내었다. 결합제 A와 B에서 각각 가소제의 함량이 PEG:DBP=3:5인 경우인 데이터 (a), (b)가 높은 투과율을 보였다. 대체적으로 가소제의 첨가량 비율이 PEG보다 DBP의 양이 많은 시트에서 소성 후 투광성이 높아짐을 알 수 있었다. 본 실험에서 가장 우수한 광투과율을 보인 샘플의 경우, PDP 투명유전체에서 요구되는 광투과율인 70% 이상에 못 미

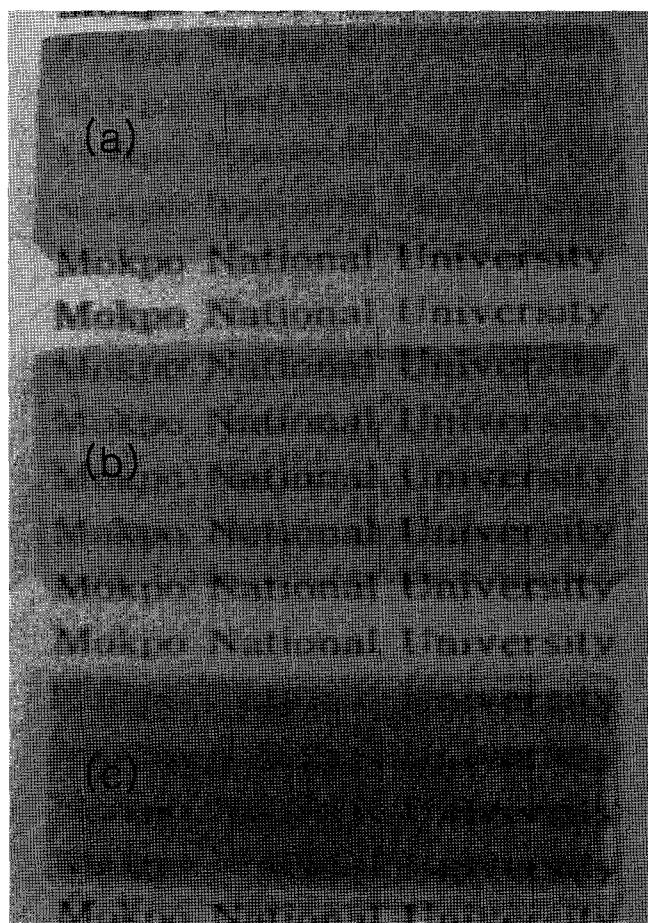


Fig. 7. Photograph of fired frit film ($\text{PEG} : \text{DBP} = 3 : 5$) at different temperature of (a) 560°C (b) 580°C , and (c) 600°C for 10 min.

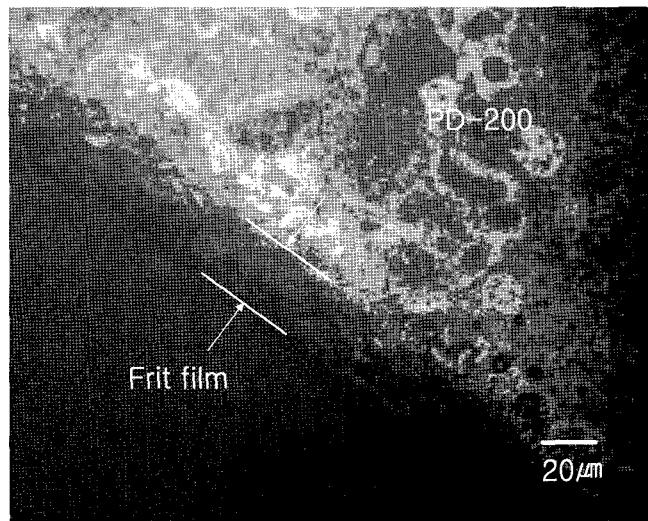


Fig. 8. Optical photograph for cross section of interface.

치는 이유는, 본 연구에 사용된 가소제 PEG와 DBP의 혼합량 변화만을 중점적으로 실험하였기 때문에 기타 슬러

리의 분산조건이나 그 밖의 조건이 최적화 되지 않았기 때문에 나타나는 결과라 생각된다.

소성온도에 따른 시트의 특성은 Fig. 7에 나타내었다. 약 580°C 에서 소성한 샘플에서 가장 높은 투광성을 나타내었고, 소성 온도가 20°C 낮은 온도에서 소성한 프릿트의 경우, 소결이 완전히 일어나지 못하여 투광성이 현저히 감소하였고, 600°C 에서 소성한 글라스 프릿트는 Bi계 프릿트의 연화점(600°C)에 도달하여 유리의 변형이 발생하여 낮은 투광성을 보였다. 이러한 현상은 결합제 종류와 가소제 첨가량에 관계없이 모든 시편에서 일정하게 발현되었고, 이것은 첨가제의 역할보다는 프릿트의 특성에 의한 영향이 크게 작용하고 있음을 알 수 있다.

3:5의 가소제 비율을 선택하여 제조된 프릿트 필름의 파단면을 광학현미경을 통하여 관찰해 보았다. 필름 소성 후 PD-200 글라스의 파단면을 Fig. 8에 나타내었다. 필름의 두께는 약 $30\mu\text{m}$ 였고 표면은 대체적으로 고르고 우수한 조도를 나타내었다. 접합면도 매우 치밀한 구조를 보였으며, 기공은 관찰되지 않았다.

4. 결 론

Bi계 프릿트를 사용하여 제조된 PDP 투명 유전체용 그린시트의 소성 전·후의 특성고찰을 통하여 다음과 같은 결론을 도출하였다.

1. 사용된 결합제와 가소제 조건에서 시트의 견조수축률은 약 25~50%였으며, 소성수축률은 약 85%로 측정되었다.
2. 가소제의 첨가량은 소성전의 시트의 물성에 영향을 미쳤으며, DBP 첨가량이 증가할수록 연신율이 향상되었다.
3. 두 종류의 결합제 모두에서 가소제의 첨가량이 $\text{PEG} : \text{DBP} = 3 : 5$ 일 때, 유리판 표면에 양호한 접합거동을 보였고 가장 우수한 투광도를 나타내었다.
4. 사용된 Bi계 프릿트는 소성온도 580°C 에서 가장 양호한 투광성을 보였다.
5. 최종적으로 가소제의 종류와 첨가량은 Bi계 프릿트로 제조된 시트물성과 소성 후 투광성에 큰 영향을 미쳤으며, 주어진 슬립조건에서 PEG 가소제 보다는 DBP 가소제의 첨가량이 증가하였을 때 물성의 향상이 관찰되었다.

REFERENCES

1. Y. S. Kim, "Powder Materials Used in Plasma Display Panel," *J. Kor. Powder Metallurgy Institute. Soc.*, **13** [3] 161-71 (2003).
2. S. K. Beak and Y. S. Kim, "Effects of Ceramic Fillers on Fracture Resistance of Barrier Ribs of PDP," *Asia display/IMID'04 digest*, Daegu, 552-54 (2004).
3. G. H. Hwang, W. Y. Kim, H. J. Jeon, and Y. S. Kim, "Phys-

- ical Properties of Barrier Fibs of Plasma Display Panels : II, Effect of Fillers," *J. Am. Ceram. Soc.*, **85** [12] 2961-64 (2002).
4. J. S. Jun, M. R. Cha, and H. S. Kim, "Optical Properties of $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO-SiO}_2$ Glass System for Transparent Dielectric," *Kor. J. Mater. Res.*, **14** [9] 670-75 (2004).
5. M. Busio and O. Steigelmann, *Glastech. Ber. Glass Sci. Technol.*, **73** [10] 319-23 (2000).
6. J. M. Kim, K. J. Hong, N. S. Kim, and H. S. Kim, "Dissolution Phenomenon in $\text{BaO-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ Glass System by Acid Etching(*in Korean*)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **43** [1] 33-7 (2006).
7. K. Otsuka, Y. Ohsawa, K. Yamada, and Sekibat, "A Study on the Alumina Ceramics Casting Conditions by the Doctor Blade Method and their Effect on the Properties of Green Tape(Part)," *Yogyo-Kyokai-Shi.*, **94** [3] 351-59 (1986).
8. K. Otsuka, Y. Ohsawa, K. Yamada, and Sekibat, "A Study on the Alumina Ceramics Casting Conditions by the Doctor Blade Method and their Effect on the Properties of Green Tape(Part)," *Yogyo-Kyokai-Shi.*, **94** [11] 1136-41 (1986).
9. K. Nagata, "Rheology Behavior of Suspension and Properties of Green Sheet-Effect of Compatibility between Dispersant and Binder," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **100** [10] 1271-75 (1992).
10. S. J. Lee and J. W. Kim, "Dispersion Behavior of Transparent Dielectric Glass Frits in the Mullite-Solvent and Ammonium-Type Dispersant System(*in Korean*)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **43** [10] 635-39 (2006).