

## 플라스마 디스플레이 패널의 격벽용 BaO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>계의 HNO<sub>3</sub>를 이용한 에칭 특성

전재삼 · 김재명 · 김남석 · 김형순<sup>†</sup>  
인하대학교 신소재공학부

### HNO<sub>3</sub> Etching Properties of BaO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> System of Barrier Ribs in PDP

J. S. Jeon, J. M. Kim, N. S. Kim and H. S. Kim<sup>†</sup>  
School of Materials Engineering, Inha University

(2005년 12월 15일 접수, 2006년 3월 21일 최종수정본 접수)

**Abstract** We investigated the effect of ZnO filler on the microstructure of BaO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> glass system to find an etching mechanism of barrier ribs. The sintering behavior of composites heated in the temperature range 560-600°C was studied by volumetric shrinkage rate and microstructure. The etching test was carried out in HNO<sub>3</sub> solution at 50°C for 10 min. The volumetric shrinkage of sintered sample decreased with the increased firing temperature because of the formation of two crystals. Glass and ZnO filler react forming the BaZn<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> crystal phases during the sintering process. Etching phenomenon of sintered samples by HNO<sub>3</sub> showed that the BaZn<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> crystal phase was strongly leached compared to glass matrix, crystal phases and fillers. Therefore, the control of interface by condition of sintering is so important to achieve etching effect in barrier ribs.

**Key words** barrier rib, filler, ZnO, interface, etching, HNO<sub>3</sub>.

## 1. 서 론

플라스마 디스플레이 패널(PDP) 표시장치의 구성부분 중 후면기관 위의 격벽은 Red (R), Green (G), Blue (B) 형광체로 도포된 방전 cell을 형성하는 중요한 역할을 하고 있다. 격벽에 대한 연구는 크게 세 가지의 측면에서 활발한 연구가 이루어지고 있다. 첫째, 기존의 격벽에 사용되던 PbO계 유리를 Non-Pb계 유리로 대체하는 것이다. 조성관련, 기존의 격벽 재료들은 주로 PbO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>의 납붕산염 조성의 유리로서 PbO의 60-80 wt%의 과량 사용으로 환경관련 규제에 적용이 된다. 즉 PbO를 사용하는 재료들이 들어간 전자제품은 2006년과 2007년부터 각각 RoHS (Restricting the use of hazardous substance)과 WEEE (Waste electrical and electronic equipment)에 따라 환경유해물질 사용에 대한 규제를 받게 된다.<sup>1)</sup> 이러한 이유로 Non-PbO계 유리조성의 개발이 시급한 실정이고 또한 많은 연구가 이루어지고 있다.<sup>2-4)</sup> 둘째, 격벽의 열적, 기계적특성의 향상을 위해 첨가하는 충전제 (필러)와 모유리와와의 반응성 연구이다. 기존의

PbO계 유리조성에 대한 충전제에 대한 많은 연구가 이루어졌으며 현재 상용화되어 사용되고 있다.<sup>5,6)</sup> 그러나 Non-PbO계 유리조성의 개발에 따라 이 유리조성에 알맞은 충전제의 개발도 필요로 한다. 셋째, 격벽의 패턴 형성 관련 제조공법의 개선이다. PDP의 단절의 하나인 반광효율을 높이기 위해서 cell 형상과 고정체화 측면에서 피치 선의 크기와 관련하여 여러공법이 제안되고 있다.<sup>7)</sup>

격벽연구는 공정측면에서 접근하여 형상 및 조성 등이 동시에 고려되고 있는 상황이다. 격벽의 형성공정으로 샌드블래스팅(sand blasting), 에칭(etching), 광광성, 몰딩(molding) 법 등이 있다.<sup>7)</sup> 샌드블래스팅 법은 초기에 많이 사용된 방법이고, 광광성, 몰딩법은 현재 계속 연구가 이루어지고 있다. 현재 가장 많이 사용되고 있는 방법은 산을 이용한 화학적 에칭법이다. 그러나 이 방법에 대하여 필러와 유리의 상관관계, 계면에서 반응 등에 대한 기초적인 자료가 전무한 상태다.

본 연구에서는 유리와 세라믹필러로 제조되어진 복합체에 산 에칭을 실시하여 복합체의 조성조건과 산 에칭의 관계를 고찰하며 기지와 필러의 관계를 연구하였다. 복합체는 Pb-free 조성계로 BaO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>계에

<sup>†</sup>E-Mail : kimhs@inha.ac.kr

ZnO와  $Al_2O_3$ 를 필러로 첨가하여 제조하였으며 소성조건에 따라 유리와 필러의 계면상태의 변화와 그 에칭특성을 평가하였다. 소성조건에 따라 제조된 복합체들의 유리와 필러의 반응에 따른 계면의 변화와 산 에칭특성 변화의 연구결과는 차후 실험의 횟수를 감소하여 합리적인 무연조성의 격벽 복합체를 제조할 수 있을 것이다.

## 2. 실험 방법

Ba-B-Zn계의 유리조성물을 제조하기 위하여  $BaCO_3$  (Aldrich, 99%, USA)-32 mol%,  $B_2O_3$  (Aldrich, 99%, USA)-33.09 mol%, ZnO (Aldrich, 99.6%, USA)-31.36 mol%의 기본 조성계에 미량의  $P_2O_5$ ,  $Al_2O_3$ 를 첨가한 후 균질한 시료의 혼합을 위하여 지르코니아 불과 에탄올을 사용하여 12시간 동안 습식 볼 밀링을 행하고 혼합 분말을  $150^\circ C$ 에서 12시간 동안 건조하였다. 건조된 분말은  $1000\sim 1300^\circ C$ 에서 1~3시간 동안 알루미늄 도가니를 이용하여 전기로에서 용융하였다. 용융 후 quenching roll을 이용하여 리본형태의 cullet을 제조하였다. 제조된 cullet는 마노유발에서 조분쇄 한 후 균일한 입자크기를 갖는 유리분말 제조를 위해 planetary mill을 이용하여 350 rpm으로 3시간 동안 분쇄 과정을 거친 후 미분의 유리분말을 제조하였다. 제조된 유리분말은 ZnO와  $Al_2O_3$  필러와 균질한 혼합을 위해 볼 밀링을 수행하였다.

유리와 필러의 혼합물의 열적특성 조사를 위해 시차열 분석기(DTA, Rigaku Thermo Plus TG-8120, Japan)를 이용하였으며, 이 때 승온속도는  $10^\circ C/min$ 으로 하였다. 이 때 사용된 시료의 입도는  $1\sim 2\ \mu m$ 였다. 제조된 혼합물은 일축성형기를 사용하여 2 ton의 압력으로 성형하였다. 열처리로 사용하여  $560\sim 600^\circ C$ 의 범위에서 10~60분간 성형체를 소성하였다. 소성 후 성형체의 부피 변화를 측정하여 수축율을 측정하였으며, 소성체는 분말 X-선 회절

분석기(XRD, Rigaku, Japan)를 이용하여 회절각 (2theta)  $10\sim 60^\circ$ 까지  $4^\circ/min$ 의 스캔 속도로 측정하여 소성체의 결정상 분석을 하였다.

소성체의 용출특성과 표면분석을 위해 SiC 연마지로 표면을 연마 한 후 diamond paste ( $1\ \mu m$ )를 이용하여 시료표면을 미세 연마하여 균질한 표면조도를 갖는 시험편을 제조하였다. 연마한 소성체는 용출특성을 관찰하기 위하여 용출시험기에서 중탕방법 용출시험을 수행 하였으며, 용출온도는 약  $50^\circ C$ 로 예열된 증류수에서 Teflon 비커를 사용하였다. 이 때 용액은 0.3 wt%의 질산 ( $HNO_3$ , Dae Jung, Korea) 수용액을 사용하여 용출시험을 하였다.<sup>8,9)</sup> 용출시험 후 질산수용액을 유도결합 플라즈마 질량 분석기 (ICP, Perkin Elmer DRCII, USA)를 사용하여 용액 내 용출된 금속이온의 정량분석을 하였다. 소성체의 표면을 전계방사형 주사현미경과 EDS분석기 (FE-SEM, JEOL JSM-6700F, USA)를 이용하여 소성 후 소성체 내의 이온 거동을 관찰하였다.

## 3. 결과 및 고찰

$BaO-B_2O_3-ZnO-P_2O_5$ 계 유리를 열분석한 결과는  $475^\circ C$ 의 유리전이점 ( $T_g$ ),  $860^\circ C$ 의 융점 ( $T_m$ )을 나타내었고 결정화 피크는 관찰되지 않았다 (Fig. 1). 그러나  $BaO-B_2O_3-ZnO$ 계 유리에 필러를 첨가한 재료의 DTA 결과에서는 유리만이 있는 경우와 같이  $475^\circ C$ 의  $T_g$ 를 보이지만  $560^\circ C$ ,  $645^\circ C$ 에서 두개의 발열반응으로 결정화 피크를 관찰할 수가 있었다. 이 결과로 모유리에 필러가 첨가된 경우에 약  $530^\circ C$  부근에서 필러와 모유리의 반응은 경미하나 더 높은 온도인  $615^\circ C$  이상에서는 큰 결정화반응을 예측할 수 있다. 따라서 실제로 격벽제조 공정에서 소성온도의 상한선이  $600^\circ C$ 인 점을 고려하였을 때에는 이 조성계의 모유리와 필러 간의 계면에서 반응은

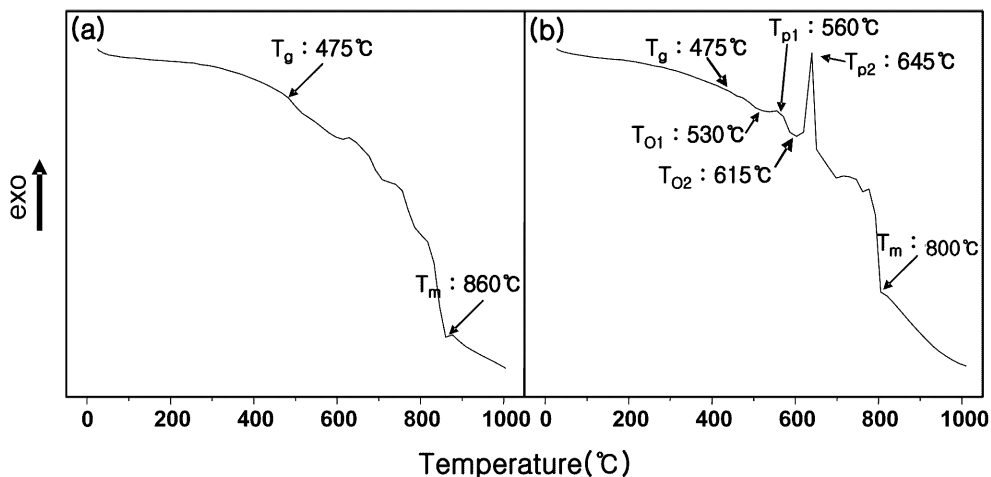


Fig. 1. Result of DTA (a)  $BaO-B_2O_3-ZnO$  glass system (b)  $BaO-B_2O_3-ZnO$  glass system with fillers ( $ZnO$ ,  $Al_2O_3$ ).

약한 것으로 예측된다. 또한 필러의 첨가에 의해 용점 (T<sub>m</sub>)의 감소를 관찰할수 있었다.

560°C에서 소성은 이미 T<sub>g</sub> 이상인 온도에서 나타나는 점성유동에 의한 유리소결과 결정화현상이 일어나 복합체의 수축을 증가시키는 것으로 이해할 수 있다. 각 소성온도에서 시간증가에 따른 부피 수축율 변화는 30분까지는 수축이 점성유동에 의해서 진행되나 580°C에서는 첨가된 ZnO 필러에 의해서 결정화현상이 일어나 60분 경과에는 수축이 감소되었다 (Fig. 2). 특히 고온에서 600°C에서 장시간 60분의 소성 후에 나타난 높은 수축은 Fig. 1(b)의 결과에서 보여주는 것처럼 제 2의 결정화현상에 의해서 모유리의 수축이 작게 일어난 것으로 본다. 소성온도에 따른 소성체의 파단면을 살펴보면 소성온도가 증가할수록 비정질 양이 작아져 매끄러운 파단면이 거친면으로 전이되며 또한 기포의 수와 크기가 증가하는 경향을 보인다 (Fig. 3). 이러한 복합체의 파단면은 각 온도에서 유리의 점성유동과 결정화현상이 관련되어 일어난 결과로 본다. 유리의 결정화현상은 뒤에서 XRD 결과로 설명할 수 있다.

파단면에서 나타난 기포발생의 원인은 일반적으로 과

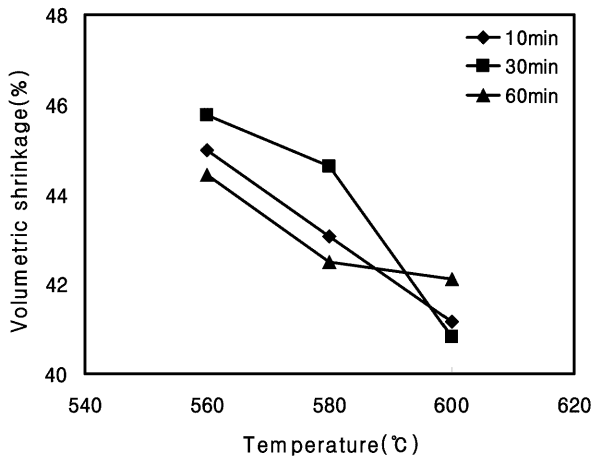


Fig. 2. Change of the volumetric shrinkage of sintered bodies (matrix glass with fillers) as a function of firing temperature and time.

소결 현상으로 잘 알려져 있다.<sup>10,11)</sup> 이는 소결과정에서 재료내부의 기체발생이나 혹은 포획된 기공의 합체에 의한 것으로 여겨진다. 그러나 이 연구에서는 일반적으로 유리소결과 유리의 유동현상이 관여하여 일어난 것이다. 왜냐하면 유리전이점 (T<sub>g</sub>) 보다 매우 높은 온도 560-580°C에서 일어난 소성은 점성이 낮을수록 소결과정 중에 기포의 이동이 용이해 이웃의 기공과 만나서 기공의 합체가 유발될 수 있다. 이 결과는 소성온도증가에 따른 밀도의 감소, 수축율의 감소를 설명할 수 있다. 또한 온도가 증가함에 따라 결정의 생성·성장에 의해 치밀화가 이루어지지 않고 기포가 발생해 부피가 증가하여서 수축율이 감소한다고 볼 수 있다 (Fig. 2).

유리의 소결은 결정화 현상을 동반한다. Fig. 4는 소성온도에 따른 소성체의 에칭 후 미세조직 사진이다. 560°C에서 모유리와 필러 (ZnO)가 반응하여 C1이라는 결정상이 생기고 (Fig. 4a) 온도가 증가할수록 C1의 결정상은 성장을 하고 (회색의 이미지) 새로운 결정상인 C2가 침상조직으로 생성되었다 (Fig. 4b, c). Fig. 4(c)에서 나타난 것처럼, 주로 C1의 결정상은 ZnO 필러의 주위에서 발생하여 성장하고 있으며 C2는 잔류유리 영역에서 일어난 것으로 보인다. C1과 C2의 생성은 이것은 Fig. 1(b)에서 나타난 Tx=560°C의 첫 번째 발열반응과 두번째 발열반응 (Tx=645°C)에 각각 관련된다. 그러나 DTA의 피크 중 두번째 발열반응(반응시작 615°C)과 Fig. 4의 C2상의 출현(580°C에서 소성체) 관계는 약 35°C의 차이가 있으나 이것은 두 실험의 승온속도의 차이 및 시편의 크기 등에 의한 영향으로 볼 수 있다.

Fig. 4의 SEM 결과에서 보여지는 결정상을 찾기 위해 XRD 분석을 하였다 (Fig. 5). 모유리의 비정질상 (Fig. 5a)과 이것에 필러를 첨가하였을때 결정상으로 필러 (ZnO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)만 나타났다. 560°C의 소성체에서 모유리와 필러인 ZnO가 반응해 새로운 결정상인 BaZn<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>이 생겨 (Fig. 5c) 온도의 증가에 따라 BaZn<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>는 성장을 하고 필러인 ZnO는 감소하였다 (Fig. 5d,e). 580°C부터는 새로운 미지의 결정상이 생겨 나는데 이 결정상은 Fig. 4에서 나타난 C2로 추정이 된다 (JCPDS카드에서 발견

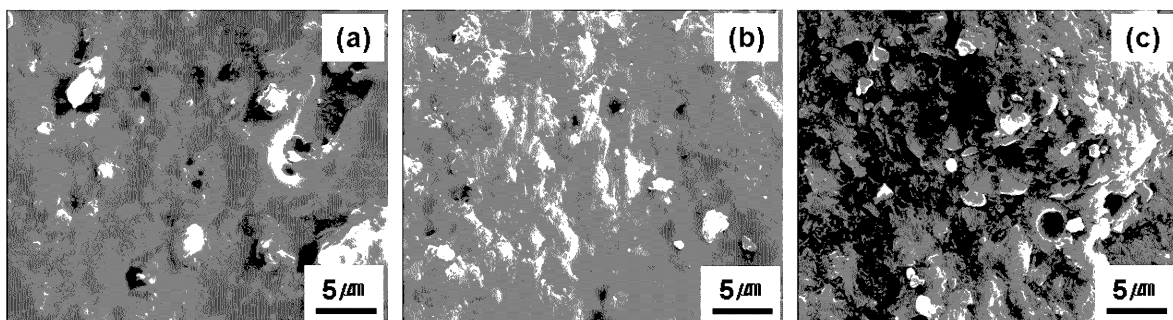
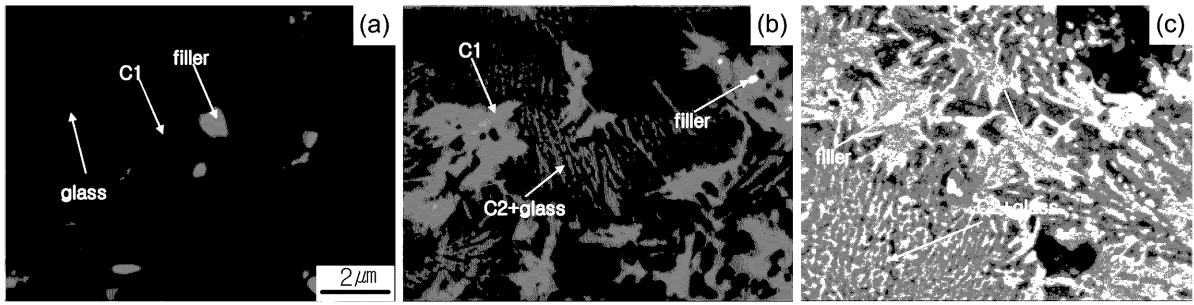


Fig. 3. Fracture morphology of fired bodies as a function of firing temperature (a) 560°C, (b) 580°C and (c) 600°C for 30 min.



**Fig. 4.** SEM microstructure of fired bodies at (a) 560°C, (b) 580°C and (c) 600°C for 30 min. SEM photos show crystallines (C1 and C2), ZnO filler and glass phases.

되지 않은 미검출상). 또한 필러로 첨가한 소량의  $\text{Al}_2\text{O}_3$  는 모유리와 반응하지 않은 상태로 XRD 결과에 (Fig. 5c,d,e) 나타났다. 소성온도 증가에 따라 유리는 결정상으로 전환되었으며 580°C 이상에서는 잔류유리가 없는 것으로 XRD 피크에서 나타났다 (Fig. 5d, e).

Fig. 5의 XRD 결과에서 나타난 것처럼, 소성온도 증가에 따라 피크의 높이가 감소된 필러 ZnO는 기지의 유리와 반응으로 그 양이 감소된 것으로 보인다. Fig. 6은 560°C에서 소성한 복합체를 EDS분석을 한 것이다. BSE의 조직사진에서 ZnO 필러 주위에 있는 회색은  $\text{BaZn}_2(\text{PO}_4)_2$  상으로 이것은 EDS의 결과에서 Zn원소의 분포형태로 보아 유리기지로 ZnO 필러의 확산과 유리조성인 Ba, P의 분포형상의 결과가 입증하고 있다.

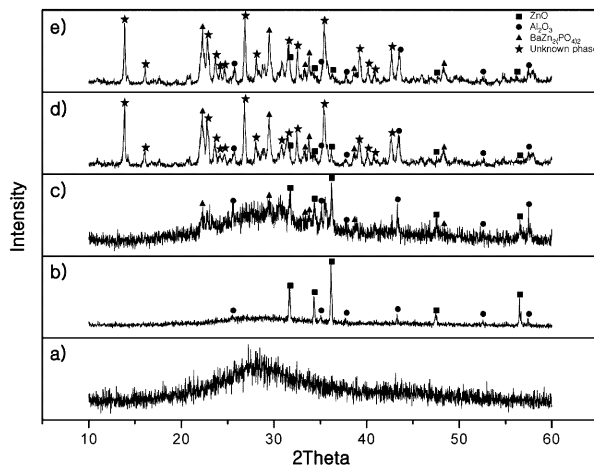
소성체를 0.3 wt%의 질산 수용액을 사용하여 50°C 유지하면서 10분 동안 에칭한 후 에칭액을 ICP분석을 한 결과가 Fig. 7에 제시되어 있다. 용출된 원소의 양은  $\text{Ba} > \text{P} > \text{B} > \text{Zn} > \text{Al}$  순으로 나타나서 모유리의 주성분인 Ba, P, B가 용출되었다. 그러나 필러인  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 로부터 Al 용출의 무시할 만큼 미소하게 나타났다. 또한 소성온도

증가에 따라 각 원소의 용출 양이 감소하였다. 소성온도의 증가에 따라 모유리와 필러의 반응에 의한 결정상이 생성되어 성장하면서 유리의 감소와 결정상의 증가로 인해 유리에서 용출되는 양이 감소하는 것으로 생각할 수 있다.

ZnO 필러와 유리의 반응층에서는 용출이 없거나 아주 소량의 용출이 발생하는 것으로 Fig. 7의 결과에서 알 수 있다. 따라서 소성체를 구성하는 결정상 ( $\text{ZnO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaZn}_2(\text{PO}_4)_2$ , 미지상)의 에칭상태를 확인하기 위하여 580°C에서 30분 동안 소성한 시편을 bulk 상태와 그 다음 에칭 후 같은 면을 XRD 분석을 하였다 (Fig. 8). 그 분석결과로, 필러인 ZnO와  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 피크의 변화가 생기고 필러가 아닌 유리질 및 반응 층 (결정상)에서도 소량의 변화가 생기는 것을 관찰할 수 있다. 이는 에칭시 유리질 및 반응층이 에칭이 되면서 필러인 ZnO와  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 가 한꺼번에 덩어리로 흘러나온다고 예측할 수 있다. 또한 ZnO와 모유리의 반응층의 결정상인  $\text{BaZn}_2(\text{PO}_4)_2$ 가 에칭 후 감소한 결과는 Fig. 7의 결과를 뒷받침하며  $\text{HNO}_3$ 에 의한 격벽의 에칭현상을 설명하는 중요한 근거라 생각한다. 즉, 짧은 시간에 격벽이 에칭되는 현상은 유리질 부분에서 에칭과 함께 ZnO 필러와 유리가 반응하여 생성된  $\text{BaZn}_2(\text{PO}_4)_2$ 의 결정상이 용출되어 필러 주위가 떨어져 나오는 원인으로 본다.

#### 4. 결 론

$\text{BaO-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO-P}_2\text{O}_5$ 계 유리에 ZnO와  $\text{Al}_2\text{O}_3$  필러를 첨가한 소성체의 소결거동과 유리와 필러의 반응에 의한 계면의 화학특성을 평가하였다. 소성온도의 증가에 따라 결정화 현상에 의해 수축율이 감소하는 경향을 보였으며, 소성 중에 모유리와 ZnO 필러가 반응한  $\text{BaZn}_2(\text{PO}_4)_2$  결정상이 나타났다.  $\text{HNO}_3$ 에 의한 소성체의 에칭현상은 유리와 결정상 중  $\text{BaZn}_2(\text{PO}_4)_2$ 만이 용출되어 소성조건에 따른 계면의 제어가 중요하다.



**Fig. 5.** XRD (a) raw material (glass), (b) raw material (glass + filler), (c) 560°C, (d) 580°C and (e) 600°C for 30 min.

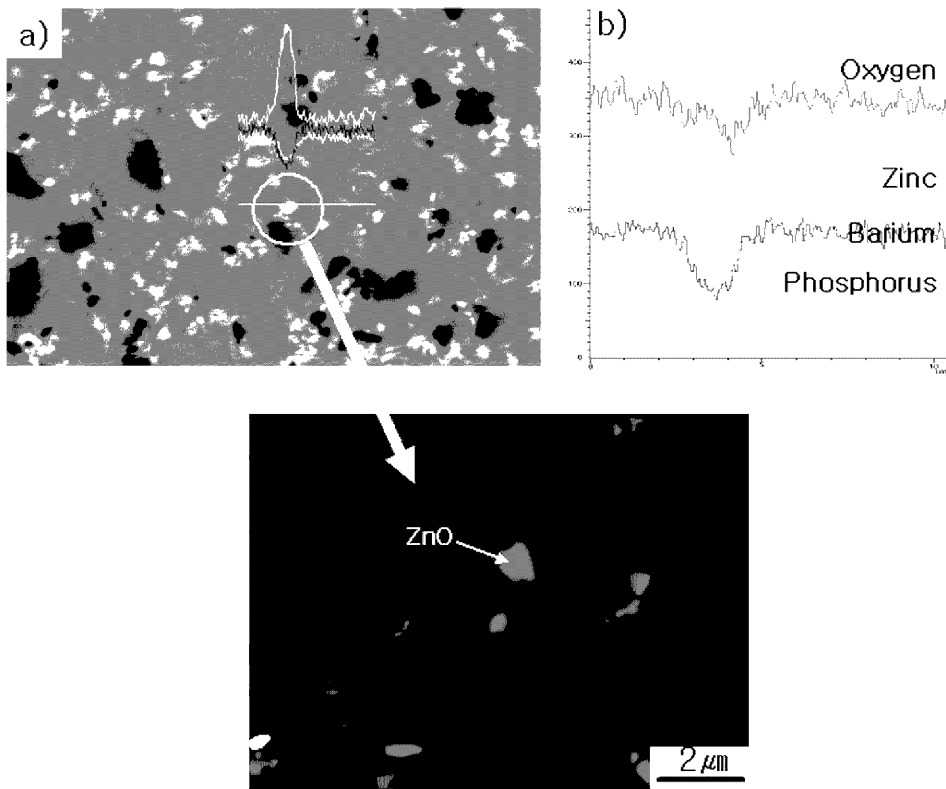


Fig. 6. SEM image (BSE) (a) and result of EDS (b) of a thick film fired at 560°C.

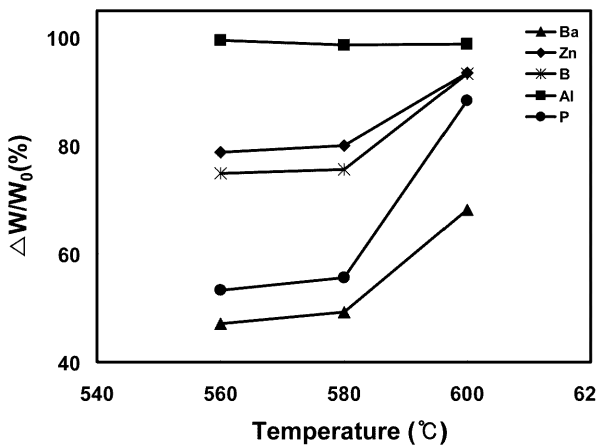


Fig. 7. ICP analysis of leaching solutions of fired bodies as a function of firing temperature.

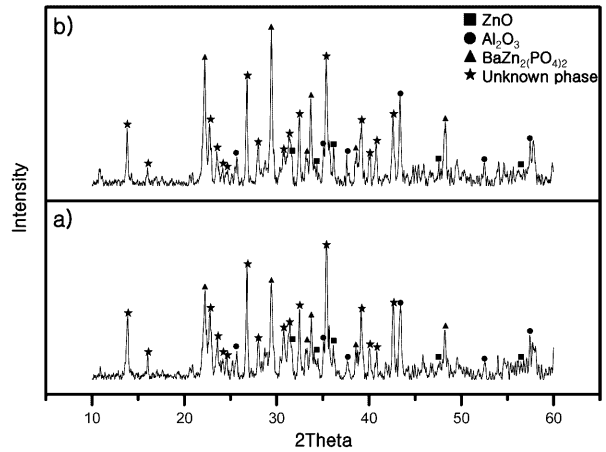


Fig. 8. XRD analysis of fired bodies at 580°C for 30 min a) after etching and b) before etching (for 10 min in 0.3 wt% HNO<sub>3</sub>).

### 감사의 글

본 연구는 산업자원부 차세대성장동력 신기술개발사업 지원으로 수행되었으며, 연구비 지원에 감사합니다.

### 참고 문헌

1. B. H. Jung and H. S. Kim, Information Display, **4**(5), 7

(2003).  
 2. B. H. Jung, D. N. Kim and H. S. Kim, J. Non-Cryst. Solids, **351**, 3356 (2005).  
 3. J. S. Jeon, M. R. Cha and H. S. Kim, Kor. J. Mat. Res., **14**(9), 670 (2004).  
 4. J. S. Jeon, M. R. Cha and H. S. Kim, J. Kor. Ceram. Soc., **40**(11), 1127 (2003).  
 5. B. S. Kim, Y. N. Kim, E. S. Lim, J. H. Lee and J. J. Kim, J. Kor. Ceram. Soc., **42**(2), 110 (2005).

6. G. H. Hwang, W. Y. Kim, H. J. Jeon and Y. S. Kim, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **85**(12), 2961 (2002).
7. Y. S. Kim, *Information Display*, **2**(6), 43 (2003).
8. C. Bonnet, A. Bouquillon, S. Turrell, V. Deram, B. Mille, J. Salomon, J. H. Thomassin, C. Fiaud, " *J. Non-Crystal. Solids*, **323**, 214 (2003).
9. A. Ledieu, F. Devreux, P. Barboux, L. Sicard, O. Spalla, *J. Non-Crystal. Solids*, **343**, 3 (2004).
10. W. D. Kingery, *Transactions of the VIIth International Ceramic Congress*, 461 (1960).
11. W. D. Kingery, H. K. Bowen and D. R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics*, 2, 205, John Wiley & Sons, New York, 1976.