

A study on dielectric characteristic of phosphate glass-ceramic for AC-PDP

Joon-Hyung Kim and Seog-Joo Yon[†]

Dept. Ceramic Engineering, Dongshin University, Naju 520-714, Korea

(Received April 3, 2007)

(Accepted June 8, 2007)

Abstract Dielectric layer of phosphate glass for plasma display panel (PDP) device made by silk screen printing on soda-lime glass. For regulate thermal expansion coefficient (CTE) of between substrate glass and dielectric layer use addition of Al_2O_3 and TiO_2 . The crystallization process of glass-ceramics for dielectric layer have been examined by DTA, XRD some of optical, electrical properties of the dielectric layer were evaluated by UV-spectrometer, dilatometer, impedance analyser. The principal crystalline phase was identified as zinc metaphosphate [$Zn(PO_3)_2$] and zinc pyrophosphate [$Zn_2P_2O_7$]. Reflectance and dielectric constance increased with the addition of TiO_2 filler, dielectric constant lower the out side reflectance unchanging of the adding of Al_2O_3 filler. Besides CTE was at about $62 \times 10^{-7} / ^\circ C$.

Key words Phosphate glass, Plasma display panel, Crystallization, Glass-ceramics, Dielectric layer, Zinc metaphosphate, Zinc pyrophosphate, Dielectric constant

AC-PDP용 인산염 결정화 유리의 유전적 특성에 관한 연구

김준형, 연석주[†]

동신대학교 세라믹공학과, 나주, 520-714

(2007년 4월 3일 접수)

(2007년 6월 8일 심사완료)

요 약 인산염계 유리를 사용하여 PDP 소자의 하판유전체 후막을 제작하였다. 유전체 후막의 제조는 soda-lime glass에 silk screen printing 법을 사용하였다. 기판과 유전체후막의 열팽창계수를 맞추기 위하여 TiO_2 와 Al_2O_3 를 충전제로 사용하였다. 유전체의 결정화 거동은 DTA, XRD를 사용하였으며 광학적 열적 전기적인특성을 알아보기 위하여 UV-spectrometer, Dilatometer, Impedance Analyser를 사용하였다. 실험결과 주 결정상은 메타인산아연과 피로인산아연으로 나타났다. TiO_2 의 첨가로 인하여 반사율은 높아졌으나 상대적으로 유전상수는 높아졌다. 또한 Al_2O_3 를 첨가한 경우 반사율은 크게 변화가 없었으나 유전상수 값은 낮아졌다. 또한 열팽창 계수는 약 $62 \times 10^{-7} / ^\circ C$ 정도였다.

1. 서 론

모든 디스플레이는 LCD와 같이 발광체가 필요로 하는 비 발광형 디스플레이와 CRT, PDP, VFD, FED, LED와 같은 발광체가 필요 없이 자체에서 발광을 하는 발광형 디스플레이 두 가지로 나뉘며[1] 가스 방전으로 인한 발광형 디스플레이인 PDP는 전극 구조상 전극이 방전에 노출되어 작동하는 DC형과 유전체층으로 절연되어 교류로써 동작하는 AC형으로 나눌 수 있다[2]. DC 방식의 PDP 경우와는 다른 AC방식의 PDP는 보호막을 유전체에 도포함으로써 플라즈마에 의한 유전체의 훼손을

방지하여 PDP의 장 수명에 기여하게 되었다.

전면 유전체의 특성으로는 발광효율을 최대화 하기위해 가시광선에서의 투과율이 80% 이상이어야 하며 30 μm 에서의 2 kV 이상의 높은 내전압, 대면적에서의 두께 및 막 분포의 균일함, Ag 전극과의 반응성이 없어야 한다. 그리고 후면에 사용되어지는 배면(백색)유전체의 경우 형광체로부터 나오는 가시광선을 반사 효과를 최대한 하기 위해 광반사율은 400 nm에서 50% 이상 요구되어 지며 그 외에 특성은 투명 유전체와 같은 특성을 갖는다[3].

기존의 PDP용 유전체는 PbO가 함유되어 있는데 유전체후막 형성 후 형광체 격벽등에 대한 고온열처리(약 600 $^\circ C$)로 인한 유전체 후막의 열변형으로 유전체의 특성이 떨어지는 점과 PbO에 대한 높은 비중으로 인한 소자의 무게가 커지며, 환경적인 오염과 인체에 대한 유해성 등 많은 문제점을 가지고 있다[4].

[†]Corresponding author

Tel: +82-61-330-3181

Fax: +82-61-330-3019

E-mail: sjyon@dsu.ac.kr

따라서 본 연구에서는 PDP용 유전체로 PbO가 함유되지 않은 인산염계 결정화 유리를 제조하고 전기 광학적인 특성 및 XRD, SEM, TG-DTA를 이용하여 유전체 후막에서 일어나는 유전체 분말의 열적거동을 관찰하여 PbO계 glass-ceramic을 대체할 수 있는 후막을 연구하고자 한다.

2. 실험 방법

본 연구에서 제시된 AC-PDP용 백색유전체 후막의 형성 및 실험을 위한 전체 공정도는 Fig. 1과 같다.

2.1. 유전체 유리의 제조

기초유리는 P₂O₅-ZnO계 유리로서 출발물질은 H₃PO₄ (85%)와 ZnO를 Table 1에 나타난 조성비로 혼합하였다. 슬러리 상태인 반응물을 100°C로 유지되어 있는 건조기에서 건조시킨 후 다시 분쇄하여 1200°C에서 1시간 유지하여 용융시켰다.

용융된 유리는 600°C에 유지 되어있는 흑연몰드에 부어

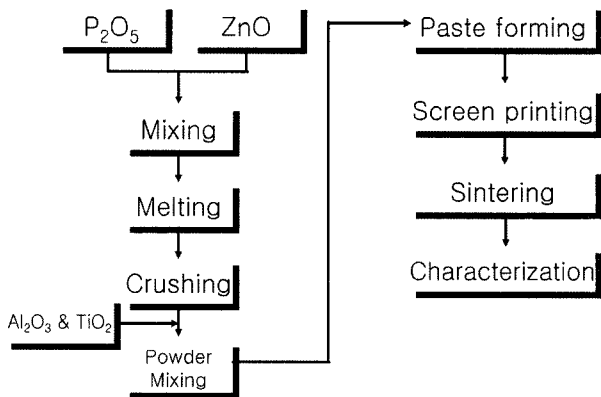


Fig. 1. Experimental process flow chart.

Table 1
Composition of base glass (wt%)

P ₂ O ₅	ZnO
50	50

Sample No	TiO ₂	Al ₂ O ₃
No 1	-	-
No 2	5	-
No 3	10	-
No 4	15	-
No 5	5	5
No 6	5	10
No 7	5	15

Table 2
Composition of vehicle and powder (wt%)

Composition ratio (vehicle)			Mixing ratio	
BCA	BC	EC	Powder	Vehicle
70 %	30 %	10 %	70 %	30 %

직경 20 mm 높이 100 mm의 원기둥형으로 성형하였다.

2.2. 기초유리의 분석

기초유리를 X-선 회절분석하여 하여 유리상임을 확인 하였으며, 유리의 결정화 온도를 측정하기 위하여 TG-DTA(MAC science) 분석을 하였으며 Dilatometer(MAC science)를 통하여 연화점과 전이점을 측정하였다.

2.3. 유전체 paste의 제조

325 mesh에 체가름 되어진 유리분말을 Table 2와 같이 혼합하였다. 각 paste의 혼합비는 powder 70 wt% vehicle은 wt30 %로 정하였으며 유기 vehicle은 solvent, binder로 구성되었는데 용매로는 포화수증기압이 낮아 장기간 paste의 점도의 변화가 없는 buthyl carbitol acetate와 buthyl carbitol 혼합용매를 사용하였다. buthyl carbitol acetate와 buthyl carbitol의 혼합비는 62 : 28 wt%로 혼합하였으며 binder로는 ethyl cellulose를 10 wt% 사용하였다.

2.4. 유전체 paste 평가

실제 PDP 기관유리로 사용되어지는 soda lime glass에 제조된 유전체 paste를 silke screen으로 printing 하였으며 인쇄 pattern은 정사각형으로 2×2 cm이었다. dry oven (150°C)에서 1시간 보관한 후 전기로에서 DTA의 곡선에 따라 550~590까지 열처리를 하였다. 승온속도는 10°C/min 이었으며 목표온도에서 15분 유지하였다. 열처리된 후막의 결정상을 알아보기 위하여 X-선 회절분석을 하였으며, 반사율 측정을 위해 UV/VIS spectrometer (Hitachi, U-3010)를 사용하여 반사율을 측정하였다. 유전율은 Impedance Analyser(HP 4192A)를 사용하였으며 열처리된 후막의 파단면을 SEM(Jeol, JSM-5200)으로 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 유리의 특성

3.1.1. 열적특성

Fig. 2는 각각 sample의 DTA 곡선을 나타낸 것이다.

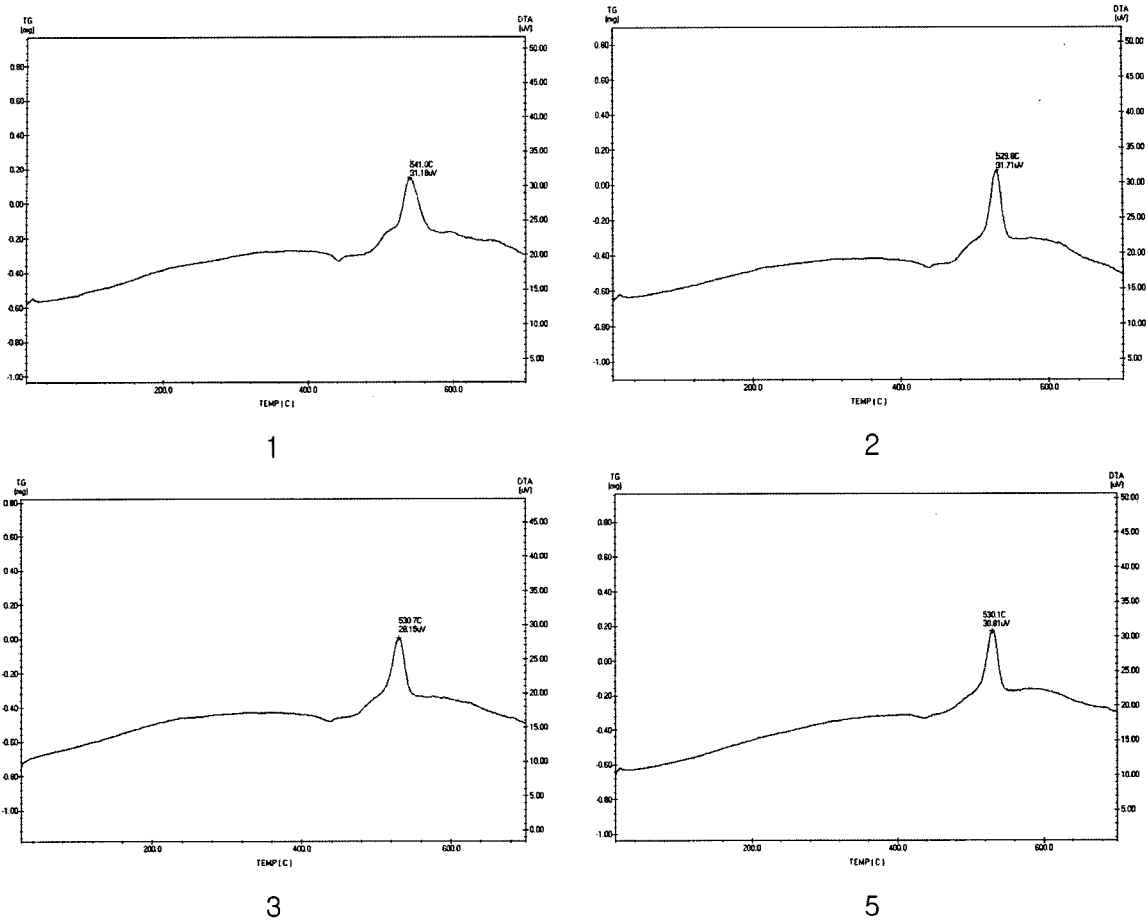


Fig. 2. DTA curve.

Sample 1의 경우 540°C에서 결정화 온도를 나타내었다. TiO₂를 첨가한 각각의 sample은 TiO₂를 첨가하지 않은 것에 비해 낮은 결정화 온도를 나타내었다. 이는 TiO₂가 조핵제의 역할을 함으로써 열처리를 보다 낮은 온도에서 할 수 있음을 알 수 있었다. 그러나 Al₂O₃의 첨가에 따

라서는 결정화 온도의 변화가 보이지 않았다.

3.1.2. 열팽창 계수

Fig. 3은 TiO₂의 첨가에 따른 열팽창계수를 측정된 결과이며 기초유리의 열팽창계수는 $71.2 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 이었으며, 비교적 낮은 열팽창 계수를 갖은 TiO₂의 첨가에 의해

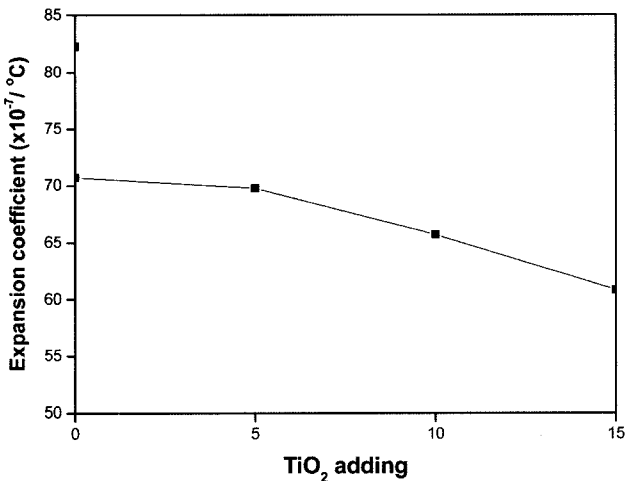


Fig. 3. Change of CTE for TiO₂ adding.

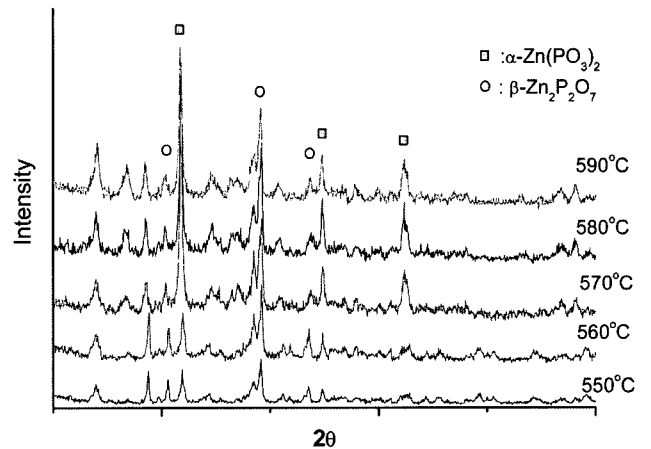


Fig. 4. XRD-curve of sample 1.

열팽창 계수가 전반적으로 낮아짐을 알 수 있었다.

3.2. 후막의 특성

3.2.1 X-선 회절 분석

Fig. 4는 sample 1의 550~590°C에서 10°C 간격으로 소결한 XRD 회절분석결과이다. 결정상은 α 상의 메타인산아연[$Zn(PO_3)_2$]과 β 상의 피로인산아연[$Zn_2P_2O_7$]으로 나타났다[5]. 570°C에서 결정화를 시킨 시료가 가장 높은 결정화를 나타내었다. Fig. 5는 TiO_2 5 wt%를 첨가한 sample 2를 1번 시료와 동일한 조건에서 소결하여 XRD 회절 분석 한 결과이다. 1번 시료와 비슷한 결정들을 발견할 수 있었으며 Zn_2TiO_4 의 결정상과 미 반응 TiO_2 의 결정상을 발견하였다. 또한 Fig. 6은 Al_2O_3 를 첨가한 sample 5번의 XRD 회절결과이다. sample 2와 동일한 결정상들을 발견할 수 있었다.

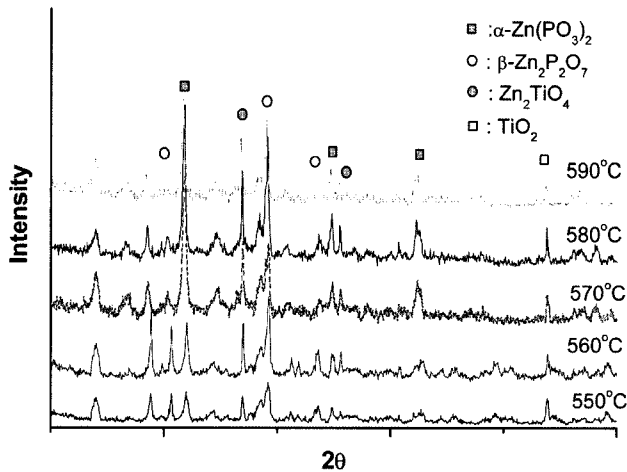


Fig. 5. XRD-Curve of sample 2.

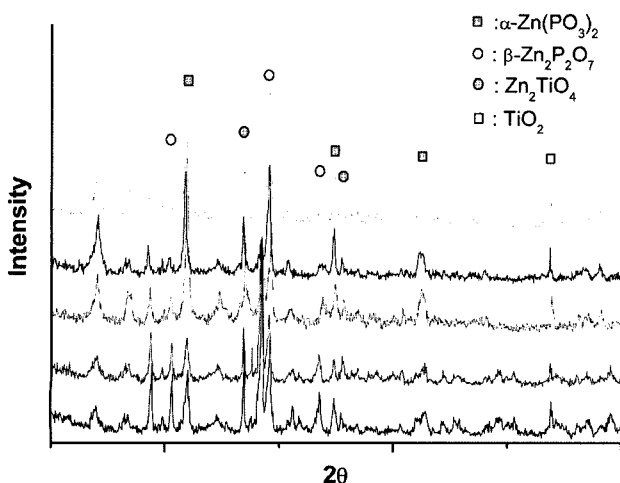


Fig. 6. XRD-curve of sample 5.

3.2.2. 반사율

일반적으로 유전체후막의 조건 중 400 nm에서 최소 50%의 광 반사율을 요구한다. 이는 147 nm의 자외선에 의한 형광체의 방사효율이 특히 청색 파장 부분이 떨어지며 인간의 색감지도가 이 부분에서 감소하기 때문이다. Fig. 7은 UV/VIS spectrometer을 이용하여 각각 sample의 가시광선 반사율을 나타낸 것이다 400 nm에서 TiO_2 를 첨가하지 않은 sample 1을 제외한 나머지 후막의 반사율은 각각 40 % 정도 측정되었으며, sample 1의 경우 35 % 정도의 반사율을 나타내었다. 이는 충전제로 사용되어진 TiO_2 의 높은 굴절율($n=2.55$)과 모상 유리에 생성된 결정상들에 의한 것으로 판단되어지며 TiO_2 의 첨가량에 따라서는 변화를 보이지 않았다.

3.2.3. 유전상수

Fig. 8과 Fig. 9는 각각 유전체 후막의 유전상수의 측정

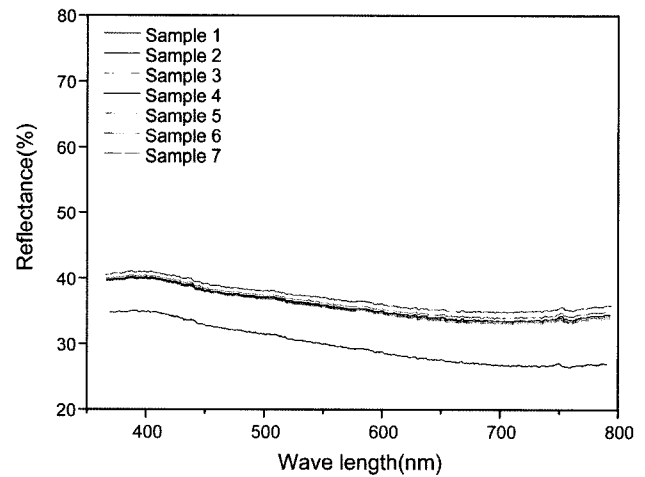


Fig. 7. Reflectance each sample.

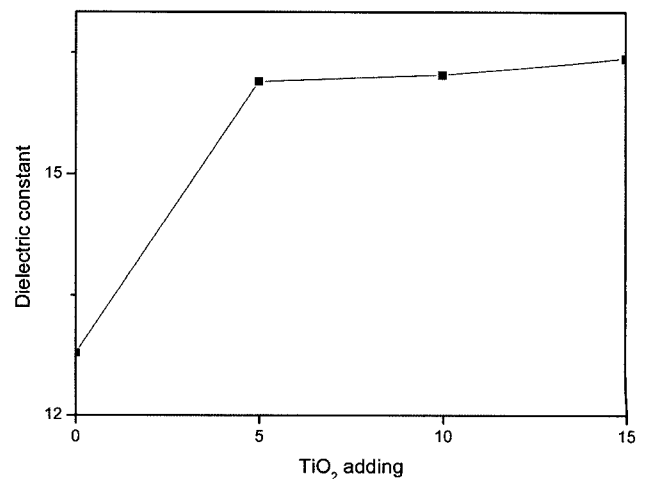


Fig. 8. Dielectric constant at 1 MHz.

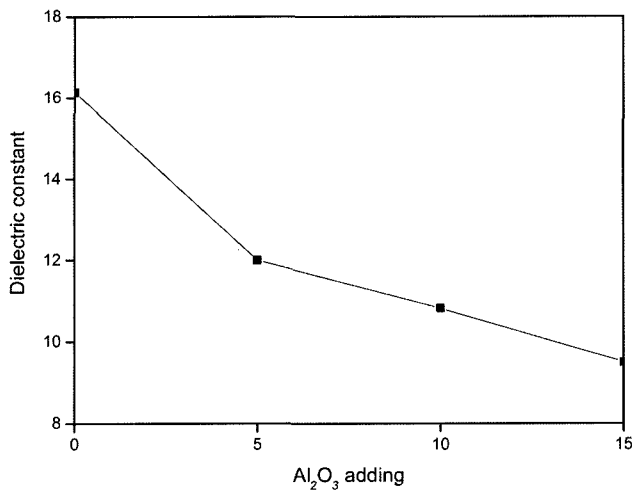


Fig. 9. Dielectric constant at 1 MHz.

결과이다. TiO₂ 첨가량의 증가로 인해 유전율도 비례하게 높아지는 것을 확인할 수 있었다. 이는 TiO₂(Rutile)의 높은 유전율로 인해 TiO₂ 첨가량에 따라서 유전상수 값이 높아지는 것으로 판단되어진다. 그러나 Al₂O₃를 TiO₂와 충전제로 섞은 경우는 Al₂O₃를 섞지 않은 것에 비해 상

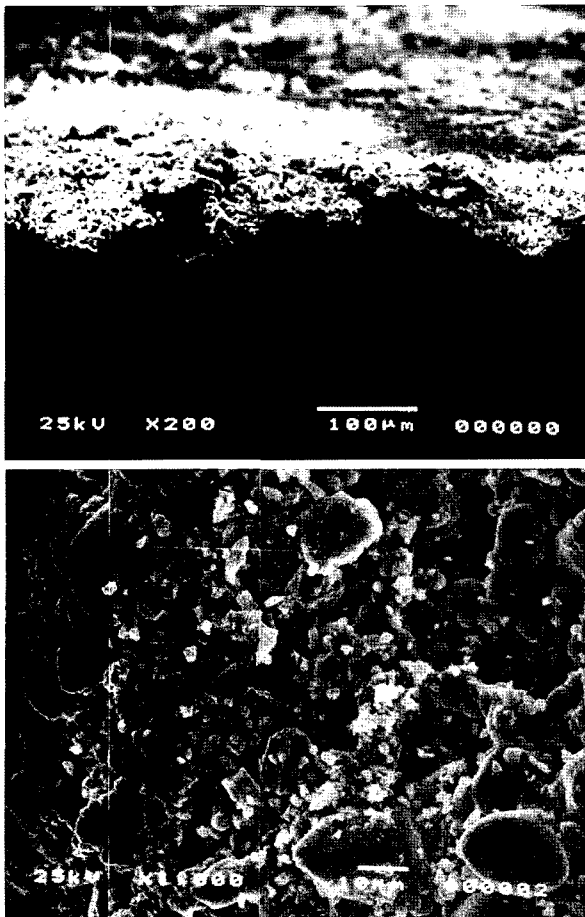


Fig. 10. SEM image.

대적으로 유전상수 값이 낮게 측정되었다. 이는 약 2500°C의 고온 안정화 재료인 Al₂O₃의 첨가에 의한 불충분한 소결과 TiO₂의 상대적인 분율 감소로 인한 영향으로 사료되어진다.

3.2.4. 후막의 미세구조

Fig. 10은 열처리한 sample 1의 SEM 사진이다. 결정이 20~30 μm의 크기로 이상 성장을 하였으며 표면이 불균일하다는 것을 관찰할 수 있었다. 계면 자유에너지의 감소가 구동력이 되어 작은 입자는 matrix에 녹아들어가고 큰 입자가 더욱 커지는 현상과 함께 불안정한 P₂O₅ 기초유리의 낮은 점도와 높은 발열반응으로 인하여 발생한 것으로 판단되어진다.

4. 결 론

PDP 유전체 후막을 P₂O₅-ZnO계의 기초유리 분말에 충전제로 Al₂O₃와 TiO₂ 분말을 혼합하여 silk screen의 방법을 통하여 제작하였으며 후막상태에서의 열적, 광학적, 전기적, 결정화거동을 분석한 결과 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

- 1) TiO₂를 첨가함으로써 기초유리에 비해 낮은 결정화 온도와 낮은 열팽창 계수를 얻을 수 있었다. 특히 TiO₂를 15 wt% 첨가한 경우 열팽창 계수는 약 $62 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ 정도로 나타났으며, Al₂O₃를 첨가한 경우는 열팽창계수가 약간 높아졌다.
- 2) 유전상수의 경우 TiO₂를 첨가함에 따라서 상수값이 높아졌으며 Al₂O₃의 첨가량에 따라서는 낮아졌다. 이는 TiO₂의 고유의 높은 유전 상수값으로 인한 것으로 사료되어지며 Al₂O₃의 불충분한 소결로 인하여 유전상수값이 낮아진 것으로 사료되어진다.
- 3) 반사율의 경우 TiO₂를 첨가한 경우가 반사율이 높았는데(약 40%) 이는 TiO₂의 높은 반사율에 의한 것으로 사료되어지며 첨가량에 따라서는 변화를 보이지 않았다.

감사의 글

이 논문은 2004학년도 동신대학교 학술연구비에 의하여 연구되었음.

참 고 문 헌

- [1] S. Fujimine, Y. Aoki, T. Manabe and Y. Nakao, "SID international symposium digest of technical papers"

- (1991) p. 560.
- [2] A. Sobel, IEEE Trans. Plasma Science 19(6) (1991) 1032.
- [3] T. Yamato, "A 40-in.-diagonal HDTV plasma display", SID '93 digest (1993) 165.
- [4] B.C. Lee, S.W. Lee, C.W. Hwang, J.S. Lee and B.K. Ryu, "The study on chemical durable zinc phosphate glasses with B_2O_3 addition", J. Kor. Ceram. Soc. 38(6) (2001) 593.
- [5] Y.W. Park and S.J. Yon, "Crystallization mechanism in ZnO-P₂O₅ system glass", J. Kor. Ceram. Soc. 28(9) (1991) 683.