

## 플라즈마 디스플레이 패널의 감광성 격벽을 위한 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 유리계의 굴절률과 밀도

### Refractive Indices and Densities of B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> Glass System for Photosensitive Barrier Ribs of Plasma Display Panel

원주연<sup>1</sup>, 황성진<sup>1</sup>, 이상호<sup>2</sup>, 김형순<sup>1,a</sup>

(Juyeon Won<sup>1</sup>, Seongjin Hwang<sup>1</sup>, Sang-Ho Lee<sup>2</sup>, and Hyungsun Kim<sup>1,a</sup>)

#### Abstract

For the application of the photosensitive barrier ribs with optimal properties such as glass transition temperature, refractive index and coefficient thermal expansion, the boro-silicate glasses was studied. The glass transition temperature, coefficient thermal expansion, and refractive index of the glasses based on the B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> glass system have been investigated with the different ratio of BaO/Na<sub>2</sub>O and B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Na<sub>2</sub>O. Increasing the ratio of B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Na<sub>2</sub>O was led to the increase of coefficient thermal expansion and the decrease of glass transition temperature. The increase of refractive index of boro-silicate glasses increased with the density of glasses. We suggest the empirical equation for the prediction of refractive index with the glass density,  $n = 0.123 \rho + 1.182$  with 0.042 as the standard deviation in the boro-silicate glass system. The aim of the present paper is to give a basic result of the thermal and optical properties for designing the composition of photosensitive barrier ribs in PDP.

**Key Words** : Photolithography, Boro-silicate glasses, Refractive index, Density, Molar volume

#### 1. 서 론

평판 디스플레이 소자 중 플라즈마 디스플레이 패널 (PDP: Plasma Display Panel)은 대형화, 평면화, 경량화, 다기능화가 가능한 표시장치로 대형 벽걸이 TV용으로 고화질 디지털 방송에 적합한 표시장치로 인식되고 있다[1-4]. 특히 40"급 이상의 디스플레이에 있어서는 LCD와 PDP가 접전을 벌이고 있는 2차 경쟁 구도를 나타내는데, PDP가 향후 안정적으로 시장을 확보하기 위해서는 타 디스플레이를 능가할 수 있는 고효율 기술개발이 무엇보다 시급하게 해결되어야 할 과제이다. 또한 현

재 저가격, 저 소비전력을 위한 기술을 확보하기 위해 많은 연구가 이루어지고 있으며 PDP를 이루는 여러 소자에 대한 성능 향상을 위해 새로운 소재를 대체하려는 많은 연구들이 진행되고 있다 [1,2].

PDP를 이루는 소자들 중 격벽은 플라즈마의 방전공간을 제공하여 화소를 정의하고 화소 간에 광학적 혼색을 방지하여 표시소자의 대비 (콘트라스트)를 향상시키며 형광체 (red, green, blue)가 코팅될 수 있는 공간을 제공 한다. 또한 격벽은 PDP 표시소자의 효율과 휘도를 향상시키는 중요한 역할을 하며 PDP의 후면기판의 백색 유전체 위에 형성 된다[1,5]. 해상도를 결정하는 격벽의 형성공법들은 스크린 프린팅 (screen printing), 샌드블라스팅 (sandblasting), 에칭 (acid etching), 몰딩 (injection molding), 리프트 오프 (lift-off), 롤 (rolling of green tape), 포토리소그래픽 photolithographic 등이 있다[6-9]. 초기에 스크린 프린팅 공법으로

1. 인하대학교 신소재공학부

(인천시 남구 용현동 253)

2. (주)휘닉스 PDE

a. Corresponding Author : kimhs@inha.ac.kr

접수일자 : 2009. 3. 23

1차 심사 : 2009. 5. 13

심사완료 : 2009. 5. 19

사용 하였으나, 현재 해상도가 점점 더 향상 되면서 샌드블라스팅, 에칭, 포토리소그래픽으로 바뀌고 있는 추세이다. 샌드블라스팅법에 의한 격벽 형성시 (상폭이 30  $\mu\text{m}$ , 높이 150-180  $\mu\text{m}$ ) 상폭과 하폭의 차이가 심하며, 상부 쪽의 경우 파괴가 생기나 포토리소그래픽공법으로 이를 극복할 수 있다 [10]. 또한 고해상도 격벽 형성에 유리한 격벽 형성공법인 포토리소그래픽 공법은 감광성 페이스트 (photosensitive paste: 유리프릿, 세라믹 필러, 감광성용 비이클)로 성막을 스크린 인쇄법이나 테이블 코팅으로 형성한 뒤 건조 후 패턴이 된 마스크를 올린 다음 자외선을 조사 후 현상한 다음 소성공정을 통해 격벽을 형성하게 된다(그림 1)[11].

격벽 소자를 이루는 소재는 각 공법에 따라 요구 특성이 다르나 높은 소결 밀도, 고강도 (고 파괴인성), 기관유리와 유사한 열팽창계수, 높은 광반사율, 저 유전율 등은 공통적으로 요구되고 있다 [10-13]. 현재 모유리 조성으로 환경 규제에 따른 PbO 유리계 대체 조성으로  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ -ZnO,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ 계 유리 조성들이 있으며, 특히  $\text{B}_2\text{O}_3$ -ZnO계 유리 조성이 현재 에칭, 샌드블라스팅 공법에서 산업체에 적용되고 있다[1,2,12]. 또한  $\text{B}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ 계의 유리 조성은 감광성공법에 사용되는 조성으로 유리의 굴절률이 감광성 비이클과 유사한 굴절률 (1.45-1.65)을 가지고 있다. UV light 가 감광성 격벽 층을 통과할때 감광제와 glass의 굴절률이 비슷해야 산란을 최소화하여 짧은 시간에 200  $\mu\text{m}$ 정도의 깊이까지 도달하여 감광제를 반응시켜 정밀한 격벽을 형성할 수 있기 때문이다.

그러나  $\text{B}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ 계의 경우 높은 융점으로 PDP 공정의 요구 조건은 만족시키기 위해서는 필수적으로 알칼리, 알칼리 토산화물이 들어가야 한다[7,9]. 또한  $\text{B}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  유리 계에 대한 연구가 진행되어 왔으나 화학적, 전기적인 측면에서의 연구가 많이 수행 되었고 알칼리나 알칼리토 산화물의 첨가에 따른 광학적인 측면에서는 연구가 미흡한 실정이다[9].

본 연구에서는 고 정세, 고 중횡비의 격벽 형성에 유리한 감광성공법에 적용될 수 있는 모유리의 굴절율과 열적 특성을  $\text{B}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 계에서  $\text{B}_2\text{O}_3$ 와  $\text{Na}_2\text{O}$ , BaO와  $\text{Na}_2\text{O}$  산화물의 첨가비율에 대해 평가 하였다. 즉, PDP 격벽 모유리용 유리 조성 설계에서 유리 형성제와 수식제의 변화에 따른 특성과 유리 수식체인 알칼리와 알칼리토산화물의 변화에 대해 광학적, 열적과 같은 기초적인 특성 평가를 통해 감광성용 모유리 조성설계에 대해 기초적인 특성을 제공하고자 하였다.

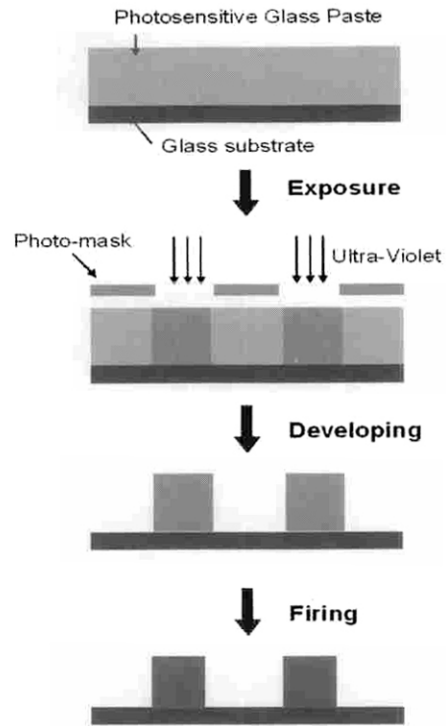


그림 1. 감광성 격벽 공정 모식도.

Fig. 1. Schematic diagram of fabrication using photosensitive paste for barrier ribs in PDP.

## 2. 실험

유리를 제조하기 위해  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ZnO, BaO,  $\text{Na}_2\text{O}$ , MgO, CaO (Aldrich, 99 %)의 산화물을 균일하게 혼합하여 Pt 도가니를 이용하여 1200-1500  $^{\circ}\text{C}$ 에서 30분 동안 용융한 후 이를 상온으로 급냉한 다음 컬릿(Cullet)와 벌크를 각각 제조하였다. 시편은 5가지 종류의 유리를 표 1과 같은 조성으로 제조 하였다. 컬릿은 다시 분쇄하여 45  $\mu\text{m}$  이하로 체가름한 후 이를 TG-DTA (Thermogravimetry - Differential Thermal Analysis: DTA, TG 8120, Rigaku Co, Japan) 를 이용하여 유리 전이점 (Tg: glass transition temperature)을 분석하였다. 벌크 유리의 경우 어닐링을 위해 흑연 몰드를 이용하여 유리전이점보다 20  $^{\circ}\text{C}$  높은 온도에서 1시간 동안 처리 후 노냉 하였다.

벌크 유리를 이용하여 dilatometer (L75HS, Linseis, Selb, Germany)로 열팽창계수 (CTE: coefficient of thermal expansion) 측정하였다. 측

정한 유리 벌크는 원기둥 형태의 높이 12-15 mm, 직경 5 mm로 위·아래 면은 1 μm이하까지 연마된 것으로 dilatometer의 규격을 준수 하였다. 굴절률은 아베굴절계 (Abbe's refractor: DR-M2, ATAGO, Japan)를 이용하여 측정하였으며, 시편은 규격인 가로(15-40) x 세로(6-8) x 높이(1-10) mm에 맞게 제작 하였으며, 옆과 아래 면은 1 μm 이하까지 연마하였다. 밀도는 아르키메데스 방법을 이용하여 벌크 유리를 상온에서 측정하였다.

표 1. 유리 조성물들 (mol%).

Table 1. Glass compositions (mol%).

Composition	A1	A2	C1	B1	B2
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	34	36	35	35	35
SiO <sub>2</sub>	16				
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14				
ZnO	8				
BaO	4	4	4	3	5
Na <sub>2</sub> O	16	14	15	16	14
MgO	4				
CaO	4				
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Na <sub>2</sub> O	2.1	2.6	2.3	-	-
BaO/Na <sub>2</sub> O	-	-	0.3	0.2	0.4

### 3. 결과 및 고찰

이전 연구결과에 의하면 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>계 유리에서 SiO<sub>2</sub>와 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 함량 비에 따른 열적 큰 변화가 없으며, T<sub>g</sub>의 경우 500 °C부근이며, CTE는 73-76×10<sup>-7</sup>/°C으로 다소 낮은 값을 갖는 것으로 두 개의 유리 형성체의 비율이 다소 변화더라도 큰 열적 특성 변화는 없는 것으로 평가하였다[9]. 또한 그림 2와 같이 유리전이점은 유리수식제인 BaO와 Na<sub>2</sub>O의 변화에서도 큰 변화는 없는 것으로 보이나, 유리형성제인 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 유리 수식제인 Na<sub>2</sub>O의 변화에 대해서는 큰 열적변화를 가진 것으로 보인다.

유리 수식제의 역할은 유리의 가교 산소를 절단 하는 것으로 같은 종류의 역할을 하는 수식제의 함량의 변화에 열적 특성이 크게 변하지 않는 것이라 판단된다. 그러나 유리형성제인 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 유리 수식제인 Na<sub>2</sub>O 함량의 변화에서는 유리 형성제인

B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 량이 많을 경우 유리의 전이점이 낮아지고, CTE 값이 증가하는 하였다. 이것은 유리 구조가 약하게 형성되기 때문에 일어나는 것으로 판단된다. 구조적으로 봉산염유리에서와 마찬가지로 두 개의 [BO<sub>4</sub>] 사면체가 상호 직접 연결될 수 없으며, 비가교 산소를 갖고 있지 않은 [SiO<sub>4</sub>] 사면체는 2개 이상의 [BO<sub>4</sub>] 사면체와 서로 연결될 수 있지만 비가교 산소를 내포한 [SiO<sub>4</sub>] 사면체는 단지 한 개의 [BO<sub>4</sub>] 사면체와 연결될 수 있기 때문이다[14,15].

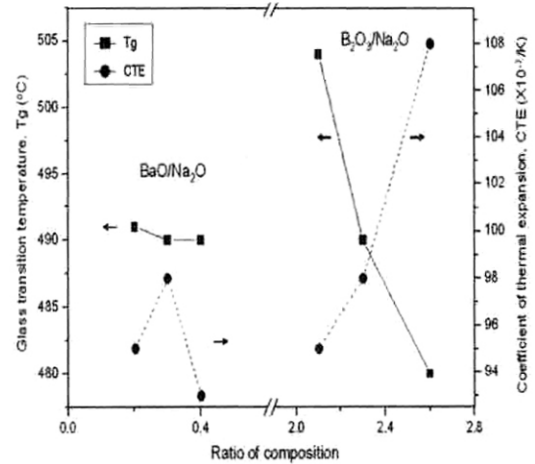


그림 2. BaO/Na<sub>2</sub>O와 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Na<sub>2</sub>O의 조성 비율에 따른 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 유리의 T<sub>g</sub> 와 CTE.  
Fig. 2. T<sub>g</sub> and CTE of B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glasses for the ratio of BaO/Na<sub>2</sub>O and B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Na<sub>2</sub>O.

열물성과 달리 BaO/Na<sub>2</sub>O와 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Na<sub>2</sub>O의 조성 비율과 무관하게 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 유리의 굴절률은 기준 조성인 C1의 값을 기준으로 4개의 유리 모두 상승 하였으며, 각 파장에서도 상승 하였다 (그림 3). 일반적으로 굴절률은 밀도와 분극률에 의해 많은 영향을 받으며, 양이온 보다는 음이온에 의해 특성이 많이 상이하게 나타난다고 보고되고 있다[15,16]. 즉 C1을 기준으로 각 조성의 밀도, 분극률, 음이온에 의해 굴절률이 상승한 것으로 판단 된다.

그림 4와 같이 BaO/Na<sub>2</sub>O의 조성 비율에 증가함과 동시에 유리의 밀도가 증가 하였고 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Na<sub>2</sub>O의 조성 비율에 따라 유리의 밀도는 변하지 않는 것으로 나타났다. 즉 직접적인 밀도에 의한 굴절률과의 관계에서는 상이한 것으로 판단된다. 그러나

밀도에 의해 계산되는 유리의 몰 체적을 비교하면 C1의 몰 체적이 4가지의 다른 유리 보다 높은 값을 가지는 것을 보아 다른 유리들 보다 구조가 조밀하지 않다는 것을 알 수 있다(그림 5). 또한 음이온인 산소의 몰 체적을 비교하면 굴절률과 밀접한 관계가 없는 것으로 판단되나, 결합 상태에 비가교 산소와 가교 산소에 의해 많은 영향을 받는 것으로 판단된다[15].

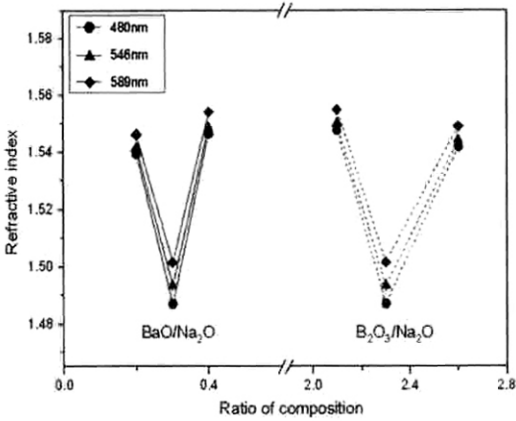


그림 3. BaO/Na<sub>2</sub>O와 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Na<sub>2</sub>O의 조성 비율에 따른 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 유리의 굴절률 (480 nm, 546 nm, 589 nm).

Fig. 3. Refractive index of B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glasses for the ratio of BaO/Na<sub>2</sub>O and B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Na<sub>2</sub>O at 480 nm, 546 nm and 589 nm.

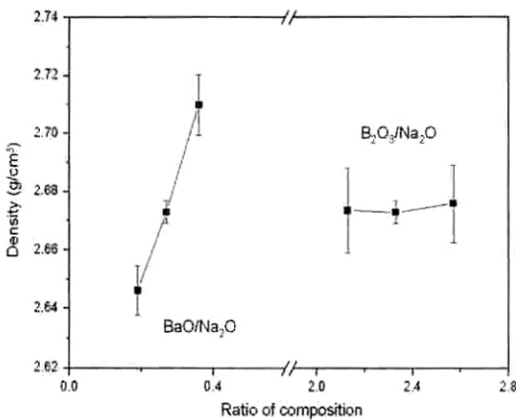


그림 4. BaO/Na<sub>2</sub>O와 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Na<sub>2</sub>O의 조성 비율에 따른 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 유리의 밀도.

Fig. 4. Density of B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glasses for the ratio of BaO/Na<sub>2</sub>O and B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Na<sub>2</sub>O.

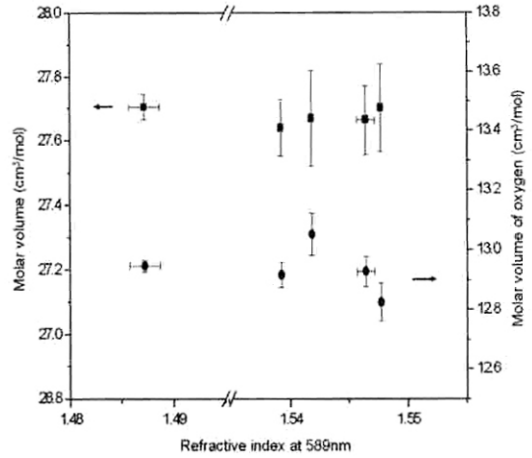


그림 5. B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 유리의 굴절률에 따른 몰 체적과 산소의 몰 체적.

Fig. 5. Molar volume and oxygen molar volume of B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glasses for the refractive index.

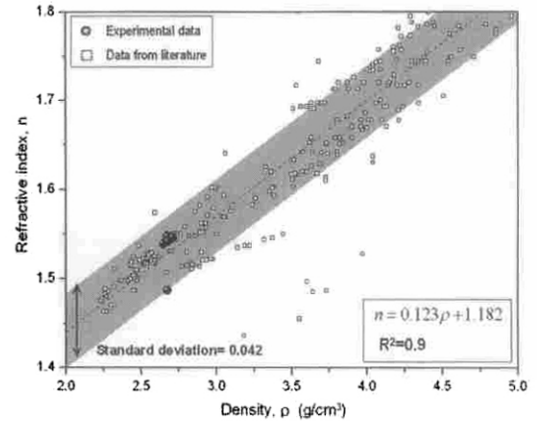


그림 6. B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 유리계의 밀도에 따른 굴절률.

Fig. 6. Relationship between refractive index of B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glasses and the density.

앞서 언급한 내용과 상이하게 밀도에 따른 굴절률은 boro-silicate 유리계에서 그림 6과 같은 선형적인 관계를 있다는 것을 예전 연구 결과를 정리하여 나타내었다[17]. 본 연구 결과는 밀도와 굴절률의 선형적인 관계에 잘 맞는 것으로 보이나 기준 조성인 C1이 다소 벗어나는 것으로 나타났다. 이것은 타 조성에 비해 몰 체적이 커며, 비가교산

소의 분극률이 작은 것으로 판단된다[14]. 또한 boro-silicate 유리계에서의 굴절률은 식 (1)과 같이 선형적인 식을 이용하여 밀도 측정만으로 굴절률을 예상할 수 있을 것으로 판단한다.

$$n = 0.123 \rho + 1.182 \quad (1)$$

#### 4. 결론

본 연구에서는 플라즈마 디스플레이 패널의 소자 중 화소수를 결정하는 격벽 소자에 대한 것으로 감광법에 의해 형성될 수 있는 격벽용 모 유리의 유리전이점, 열팽창 계수, 굴절률, 밀도, 물체적을  $B_2O_3-SiO_2-Al_2O_3$  유리계에서  $BaO/Na_2O$ 와  $B_2O_3/Na_2O$ 의 비율에 따른 변화를 분석하였다. 모 유리 조성에서  $B_2O_3/Na_2O$ 의 비율이 증가하는  $T_g$ 의 증가와 CTE의 감소를 가져 왔으나 밀도는 거의 변화가 없는 것으로 나타났다. 또한 밀도와 굴절률 관계가 상이한 것과 같이 나타났으나 이전 연구 결과를 토대로 선형적인 식,  $n = 0.123\rho + 1.182$  경험식을 도출 하였다.  $B_2O_3-SiO_2-Al_2O_3$  유리계의 굴절률과 밀도에 관계를 파악함으로써 감광성 공법에 사용 될 수 있는 모유리 조성을 간단한 밀도를 측정을 통해 모유리의 대략적인 굴절률을 유추 할 수 있을 것으로 판단된다. 고 정세, 고 종횡비의 격벽 형성에 유리한 감광성공법에 적용될 수 있는 모유리의 기본적인 굴절률과 밀도와의 관계를 통해 보다 소재 개발이 이루어 질것으로 판단한다.

#### 감사의 글

본 연구는 산업자원부 우수제조기술연구센터 기술개발사업(ATC)(과제번호: 10014130)지원으로 수행 되었으며, 연구비 지원에 감사합니다.

#### 참고 문헌

[1] 이상욱, 성우경, 황성진, 김형순, "AC-PDP의 재료기술 및 최근 개발현황", 물리학과 첨단기술, 16권, 9호, p. 18, 2007.  
 [2] 황성진, 김형순, "친환경과 플라즈마 디스플레이 (PDP) 제조 산업", 세라미스트, 9권, 2호, p. 75, 2006.  
 [3] 박성현, 이능현, "진공 인라인 실장에 의해 제

작된 플라즈마 디스플레이 패널의 전기전·광학적 특성", 전기전자재료학회논문지, 18권, 4호, p. 344, 2005.  
 [4] 안용태, 최병현, 지미정, 이정민, 김형순, 정경원, "Pb-Free 백색유전체에서 필러함량과 소성온도에 따른 유전체 특성", 전기전자재료학회논문지, 21권, 8호, p. 755, 2008.  
 [5] J. P. Boeuf, "Plasma display panels: physics, recent developments and key issues", J. Phys. D: Appl. Phys., Vol. 36, p. R53, 2003.  
 [6] W. Sung, J. Kim, S. Hwang, and H. Kim, "Mechanical and acid-etching properties of  $B_2O_3-ZnO-B_2O_3$  glass-containing ceramic fillers", J. Mater. Sci., Vol. 43, p. 4016, 2008.  
 [7] 김형순, 황성진, 원주연, "유리 조성물 및 이를 이용한 플라즈마 디스플레이 격벽", 한국특허, 출원번호: 10-2008-0052430, 2008.  
 [8] Y. Iguchi, T. Masaki, and K. Iwanaga, "Photosensitive paste, a plasma display, and a method for production thereof", US Patent, 6,197,480, 2001.  
 [9] J. Won, S. Lee, D. Kim, J. Lee, S. Hwang, and H. Kim, "Refractive index of  $SiO_2-B_2O_3-Al_2O_3$  glasses", Mater. Sci. Forum, 569, p. 349, 2008.  
 [10] S. Hwang, C. Lee, H.-W. Shin, and H. Kim, "Micropatterning of photosensitive glass-ceramic-polymer composite by sand blasting", Adv. Appl. Ceram., in press.  
 [11] S. W. Jeong, W. S. Kim, D. H. Lee, K. E. Min, K. H. Seo, I. K. Kang, and L. S. Park, "Photosensitive barrier rib paste for plasma display panel and photolithographic process", J. Appl. Pol. Sci., Vol. 85, p. 2092, 2002.  
 [12] E. Chong, S. Hwang, W. Sung, H. Kim, and H. Shin, "Dielectric constant and optical reflectance of ceramic filler-added  $BaO-ZnO-B_2O_3-P_2O_5$  glass composites", Int. J. Appl. Ceram. Technol., Vol. 6, No. 2, p. 295, 2009.  
 [13] S. M. Ryu, L. S. Park, and D. Y. Yang, "High precision molding process for barrier ribs of PDP by using a soft mold and a green sheet", IMID (7th International Meeting on Information Display), Deaegu, Korea, p. 316, 2007.  
 [14] Z. Zhang and R. G. Reddy, "Structure model

- and properties of alkali borate melts", VII International Conference on Molten Slags Fluxes and Salts, Cape Town, South Africa, p. 827, 2004.
- [15] H. Scholze, "GLASS: nature, structure, and properties", Springer-Verlag New York, Inc., USA (English version), p. 201, 1991.
- [16] A. Agarwal, V. P. Seth, S. Sanghi, P. Gahlot, and S. Khasa, "Mixed alkali effect in optical prperties of lithium-potassium bismuth borate glass system", Mater. Lett., Vol. 58, p. 694, 2004.
- [17] International glass database "INTERGLAD ver.6", New glass forum, 2009.