

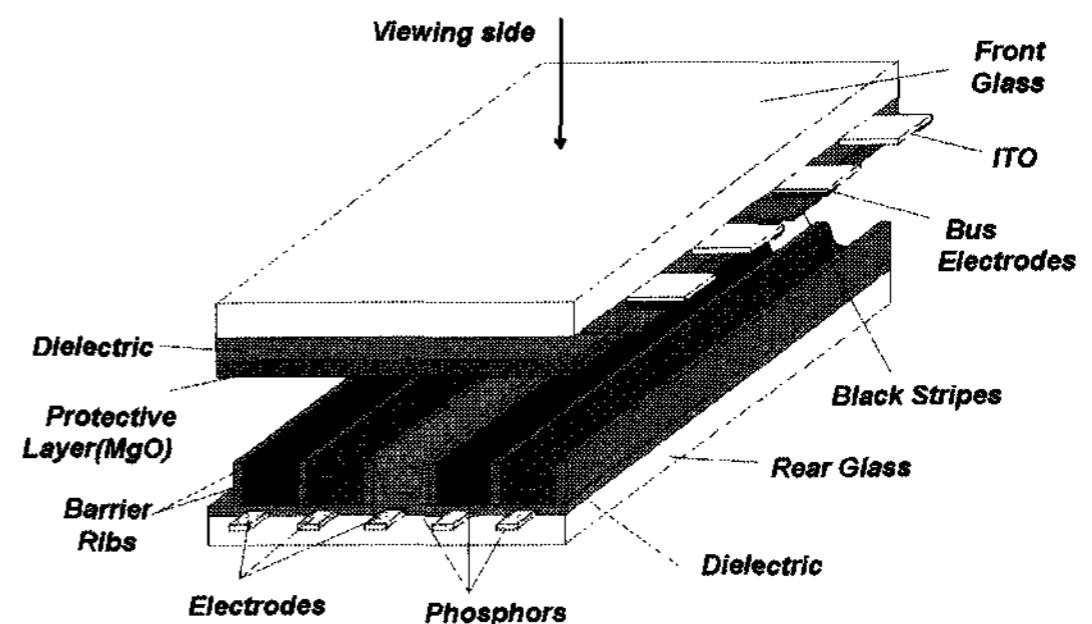
투명 유전체의 제조 기술의 현황 및 전망

박준현*, 정병해*, 홍경준**, 허증수**, 김형순* (순천대학교*, 경북대학교**)

I. 서론

차세대 평판 디스플레이로서 각광을 받고 있는 PDP (Plasma display panel) 소자는 넓은 시야각, 고선명도, 비선형성, 기억기능, 장수명, 단순한 구조, 40" 이상의 대형화의 용이성 등 다른 평판표시소자에 비해 많은 장점을 가지고 있으며 벽걸이 T.V, 대형T.V, HDTV, 멀티미디어용 표시소자 등에 높은 잠재성을 가지고 있어 많은 연구가 국·내외적으로 이루어지고 있고 수 많은 관련 특허가 발표되어 나오고 있다. 최근에는 국내에서 63"의 PDP가 제조된 상태이지만, PDP가 갖고 있는 근본문제인 휘도 향상, 콘트라스트 향상, 소비전력 저감, 고해상도 요구, 장수명화, 전자파 대책 등을 해결하고자 노력하고 있다. 한편, 국내 PDP 시장은 대화면, 저가격화, 고휘도, 응용분야의 다양성, 제조공정의 단순화 등의 추세로 나아가기 위해 많은 관련업체들이 PDP 경쟁에 참여하여 연구 및 제조하고 있다.

개괄적인 PDP의 구조에 대해 살펴보면 공통적으로 모든 PDP는 Fujitsu의 AC-3전극 구조를 따르고 있다. 기본 구성요소에 대한 소개가 <Fig. 1>에 나타나 있다. PDP는 크게 상·하 두 기판으로 구성되어 있어, 후면 기판의 경우 3개의 형광체 (R, G, B)가 그 상부에 도포되어 있는 격벽이 형성되어 있으며(넓이 $360\mu\text{m}$, 높이 $125\mu\text{m}$), 그 아래 금속 어드레스 전극(넓이 $60\mu\text{m}$, 두께 $2\mu\text{m}$)이 형성된다. 그리고 전극과 격벽 사이의 공간을 백색유전체가 채우게 된다. 상부 기판(두께 3mm)의 경우 버스전극선(넓이 $60\mu\text{m}$,



<Fig. 1> Structure of typical AC-3 electrode PDP

두께 $2\mu\text{m}$), 투명전극선-일반적으로 ITO (Indium tin oxide, 넓이 $300\mu\text{m}$, 두께 $0.2\mu\text{m}$)로 이루어진 sustain 전극이 간격 약 $60\mu\text{m}$ 정도로 형성되어 있다. 하부에서 처럼 이런 전극의 높이를 채워주기 위해 상부에도 마찬가지로 $20\sim 30\mu\text{m}$ 정도의 두께로 투명유전체 층이 도포가 된다. 이 유전체층 위에 MgO층이 상대적 두께 $0.5\sim 30\mu\text{m}$ 로 형성된다. 특히 이 MgO층은 고유의 2차전자 방출특성을 가져서 방전전압을 낮추는 데 기여를 하고 아울러 이온 스퍼터링으로부터 전극과 유전체층을 보호하는 역할을 한다. 이 두 유전체층과 MgO층은 둘다 커패시터로서의 역할을 수행함으로써 교류전압 구동에 핵심적인 역할을 한다.^[1] 본 고에서는 이들 PDP를 이루는 구성 요소들 중에서 상부에 위치하고 있는 투명유전체에 중점을 두고 고찰하고자 한다.

II. 투명유전체 개발 기술동향

상판내의 각 요소들이 갖추어야 할 조건으로는

〈Table 1〉 The specification for dielectric layer

평가항목	단위	요구조건	평가방법
내전압	KV	9KV 이상	I-V(DC)
투과율	%	80% 이상	UV-Vis
유전상수		15 이하(납유리계) 8 이하(무연유리계)	LCR meter
기공	개/mm ²	기공빈도 : 0.03개/mm ² 기공 크기 : 3~10 μm	50-100x 광학현미경
전극반응(변색)		소성 후 없을것	
표면조도	A°	200A° 이하	α-step, AFM
열팽창계수	/K ⁻¹	80~90×10 ⁻⁷	TMA

어떤 요소이건 형광체로부터 여기 되어 나오는 가시광의 효율적인 투과에 동조해야 하고 요소들이 판상구조로 대부분 이루어지기 때문에 균열이나 뒤틀림을 막기 위해 특히 열팽창계수의 매칭성이 중요하다. 〈Table 1〉에 자세한 투명유전체가 갖어야 할 조건을 제시하였다.

그리고 부수적으로 상판의 경우 저소비전력 특성을 위해 가능하면 유리 유전물질(투명유전체,

MgO)의 낮은 유전상수의 특성이 바람직하다. PDP는 상판의 경우 전극사이에 유전체층, 보호막이라는 유리 유전물질층이 채워져 있는 하나의 capacitor로 생각할 수 있다.(비록 면방전 형태를 취하고 있지만 전위차이 관점에서 비슷하다)

이렇듯 이론적인 결과로서 유전율(ϵ)이 낮으면 소비전력(P)이 낮아짐을 알 수 있다.¹²⁾

세계적으로 PDP용 투명유전체 조성은 주로

〈Table 2〉 Compositions and properties of PDP components

(in wt%)

	Sodalime Silica	PD200	Under dielectric	Over dielectric
SiO ₂	74	60	28.4	8.0
Al ₂ O ₃	2	5		0.6
B ₂ O ₃			1.8	16.2
ZnO			69.8	7.5
PbO				67.7
SrO		7		
CaO	8	8		
MgO	4	2		
ZrO ₂		7		
Na ₂ O	12	4		
K ₂ O		7		
α in K ⁻¹	8.5 · 10 ⁻⁶	8.4 · 10 ⁻⁶	7.4 · 10 ⁻⁶	8.7 · 10 ⁻⁶
Strain Point	506	610		
Tg Point	545	654	451	408
Ts Point	726	848	576	471
ε at 1.0 kHz	7.2	7.5	11.4	13.7

전체의 유전상수 (ϵ)와 소비전력 (P) 관계

Capacitor에서 임피던스 (Z_c)와 정전용량 (C)는

$$Z_c = \frac{1}{2\pi f c} \dots\dots ①$$

$$C = \frac{\epsilon_0 \cdot \epsilon_r S}{d} \dots\dots ②$$

소비전력 (P)는

$$P = V \cdot I \dots\dots ③$$

따라서 소비전력 (P)는

$$P = 2\pi f C V^2 = 2\pi f (\epsilon \cdot S/d) V^2 \dots\dots ④$$

PbO 50-75%, B₂O₃ 2-30%, SiO₂ 2-35%, ZnO 0-20 wt%가 쓰이고 있다(〈Table 2 참조〉). 1999년 Fujitsu에서 PbO 대체 조성으로 Bi₂O₃를 사용하였으나 Bi₂O₃ 또한 중금속으로 환경오염물질이다. 일본에서도 Bi₂O₃를 대체 물질로 하여 투명유전체를 제조하였다고 보고하였다. 일본의 Fujitsu사에서는 투명유전체 상층은 전극(ITO, Ag, Cu/Cr/Cu)과의 반응성을 없애기 위해 Pb-free 조성으로 ZnO-B₂O₃-Bi₂O₃ 조성을 사용하였으며, 유전체 하층은 PbO-B₂O₃-SiO₂ 조성을 이용하였다. 지금까지 PbO 대체 물질로 P₂O₅, BaO, V₂O₅, SnO가 주로 연구되고 있으며 물성향상을 위하여 B₂O₃, ZnO, SiO₂, 알칼리, 알칼리토 산화물이 첨가제로 사용되고 있다.^[2]

1. 구성 요소들과의 관계

1) MgO층

실제 제조공정에서 유전체의 Pb 성분이 흘러나와 전극뿐 만 아니라 방전기체까지도 오염시킨다. 이 현상은 상판과 하판의 제조공정이 끝난 뒤 두 판의 봉합이 완료된 후 aging 공정과 성능검사 공정을 거치게 된다. 이때 상당수의 패널이 전체적 또는 국부적인 불량으로 폐기되는 경우가 많은데, 그 원인이 인쇄나 소성불량등의 제조상의 원인도 있겠지만 상당부분은 방전 기체오염이나 전극의 국부적 손상 등이 차지한다. 이것은 보호층에서 균열이 발생하면 유전 층안의 PbO가

방전기체에 확산하고 이 균열을 통해 방전 플라즈마가 전극을 손상시킨다. 종래에는 이 문제를 보호층의 열적특성이라고 생각하고 봉합할 때 가열 온도를 더욱 완만하게 서열 그리고 서냉을 했지만 특별한 개량효과를 얻을 수가 없었다. 최근에는 이 균열은 유전층과의 연화점 이나 열팽창율 등의 열적물성 차이로 인해 발생하고, 그리고 유리재질의 특성에 의한 것이라고 본다. 균열이 발생하는 원인은 유리재질의 봉합재의 소성을 위해 그 연화점 이상에서 가열하면 이것과 연화점이 비슷한 유전체는 유동이 발생하지만 유동이 없는 금속산화물인 MgO 보호층은 균열을 피하기 어렵다. 따라서 MgO층에 맞닿아 있는 유전체의 경우 특별한 조성을 요구한다.

지금까지 PDP의 유전체층은 frit이 전면기판 위에 상·하층으로 구분되어 형성되었다. 상층의 경우 Tg점이 약 380~400℃ 정도로 아주 저융점 프리트가 사용되고 하층의 경우 이보다는 높은 약 460~470℃의 Tg를 요구하게 된다. 이렇게 상·하층이 각기 다른 조성특성을 나타내 보여 약 100℃ 이상의 유리전이온도(Tg) 차이를 가지게 된다. 또한 소성 후 상·하층 다른 표면조도 특성을 보임이 당연하다(상층: 5nm, 하층: 50nm). 실제 실험에서 소성공정 중에 기판은 각층의 유리전이점 이후의 온도인 435℃, 520℃에서 급격한 열적 팽창특성을 나타내 보인다.^[1] 이들 두 온도는 각 각의 유전체층의 Tg점을 어느 정도 지난 온도이다. frit에 열이 가해지면 유리 전이점을 기점으로 해서 급격한 열적팽창이 이루어 지는데 쉽게 예측할 수 있듯이 보호층과 맞닿아 있는 상층 유전체의 경우 Tg점을 지나 상당한 시간동안 열이 가해지고 열팽창계수가 저온(소성 온도 550~580℃)에서 상대적으로 작은 열팽창 특성을 가진 보호막에 크랙을 발생시키기에 충분한 시간(소성 유지시간)을 갖기 때문에 보호막의 균열이 종종 발생되고 있는 것이다. 보호막의 균열 발생을 억제시키기 위한 노력과 연구가 다각적인 각도에서 이루어지고 있다. 특히 이 부분은 봉착용 유리에도 관련이 있는데 일부에서는 봉착 온도를 낮게 할 수 있는 유리 조성을 개발하여

유전체 상층의 큰 열팽창특성을 보상하려는 노력도 있다.

2) 전극

기관용 유리로서 널리 쓰이는 소다석회 기관용 유리와 투명전극, 그 상부에 더 큰 도전성을 갖기 위해 올려지는 금속전극, 그리고 유전체층에 있어서 물질내의 이온 이동이나 그 결과 야기되는 결합에 대해서 확실하고 기초적인 연구가 이루어지지 않은 것이 사실이다. 그러나, 현재 양질의 제품양산 측면에서 이 문제가 심각하게 대두되고 있는바 이 분야의 연구가 절실히 요구되고 있다.

현재 상판용 유전체의 경우, 투과성을 증대시키기 위해서 투명유전체를 사용하고 있으며, 10-15 정도의 유전상수가 요구되어, 현재 상용화되고 있는 PDP용 투명 유전체는 Pb가 다량 함유된 PbO-B₂O₃-SiO₂계가 주로 범용적으로 쓰이고 있다. PbO는 프리트의 용융점을 낮추는데 가장 효과적이며, 알루미늄과 같은 산화물과의 젖음성을 향상시키는 효과가 우수하기 때문에, 저온 소성용 프리트에 가장 일반적으로 첨가되는 성분이다. 그러나, 플라즈마 방전으로 인해 유리기판의 온도가 상승하여 투명전극 및 금속전극(Ag)의 이온들이 유전체막으로 확산이동 하게 된다. 그 결과 장시간 동안 사용할 경우 전극 이온들의 확산에 의해 유전체층에 tree-like 자국이 남게 되며, 국부적으로 절연 저항을 감소시키게 된다. 이를 해결하기 위해 PbO를 함유하지 않으며 전극과의 반응성을 억제할 수 있는 무연화(Pb-less) 재료가 요구하게 되고 있는 실정이다.

먼저 기관용 유리와 투명전극에 있어서 기관용 유리가 포함하고 있는 알칼리성분(Na₂O, K₂O)이 투명전극 내로 확산되어 투명전극의 투명성을 떨어뜨리거나 저항을 높혀 전도성 떨어뜨릴 수가 있다. 이를 막기 위해 기판 위에 SiO₂막을 올려서 이들 두 이온의 확산을 억제하고 있다.

다음으로 고려되어야 할 사항이 기관용 유리의 제조방법에서 기인한 유리내에 Sn²⁺의 침투로, 소다석회 유리 경우 약 수 백 μm 정도까지 침투하게 되는데 이 Sn²⁺이 온도가 올라감에 따라 확

산이 더욱 현저해지고 급기야는 투명유전체층까지 열적 이동하는 양상을 보이고 있는 것이다. 바로 이 Sn²⁺이 금속전극과 투명 유전체층과의 반응으로 대변되는 투명유전체의 황색 변화현상의 주원인이 되는 것이다. 금속전극으로 쓰이는 Ag 전극 내의 Ag⁺ 이온은 다른 이온들 보다 현저한 확산속도를 가지고 있다고 알려져 있다. <Fig. 2>에서 보여지듯이 투명유전체 내로 열적이동한 Sn²⁺와 Ag⁺과의 상호 반응에 의해 (아래 황변 현상기구 참조) Ag⁺이온은 금속성 Ag로 쉽게 환원되고 콜로이드 형태로 군집을 이루어 유전체층을 황색으로 변화시키는 것이다.^[4-5]

이렇듯 주원인이 되는 Sn²⁺의 기인에 대해서 기관으로부터의 확산뿐만 아니라 또 하나의 학설로 대두되고 있는 투명전극의 제조공정인 에칭법으로부터 기인한 물리적인 결합으로 인한 Sn²⁺ 이온의 이동을 들 수 있다.^[8] 또 이 황색변화에 대해 다른 각도에서 바라보면 유전체 조성중에 알칼리족 성분이 10wt% 이상이 첨가가 되면 이 현상이 두드러지는 것을 볼 수 있는데 이 역시 알칼리족 이온과 Ag⁺ 이온과의 이온화 에너지 차이에 따른 반응으로 해석될 수 있다.

3) 기공

유전체 내에 발견되는 기공의 생성의 원인은 여러 방면에서 조사되어야 한다. 유전체층의 원료, 제조, 프린팅, 소성등의 전체공정에서 발생할 수도 있다.

(1) 유기물의 문제(결합제, 용제)

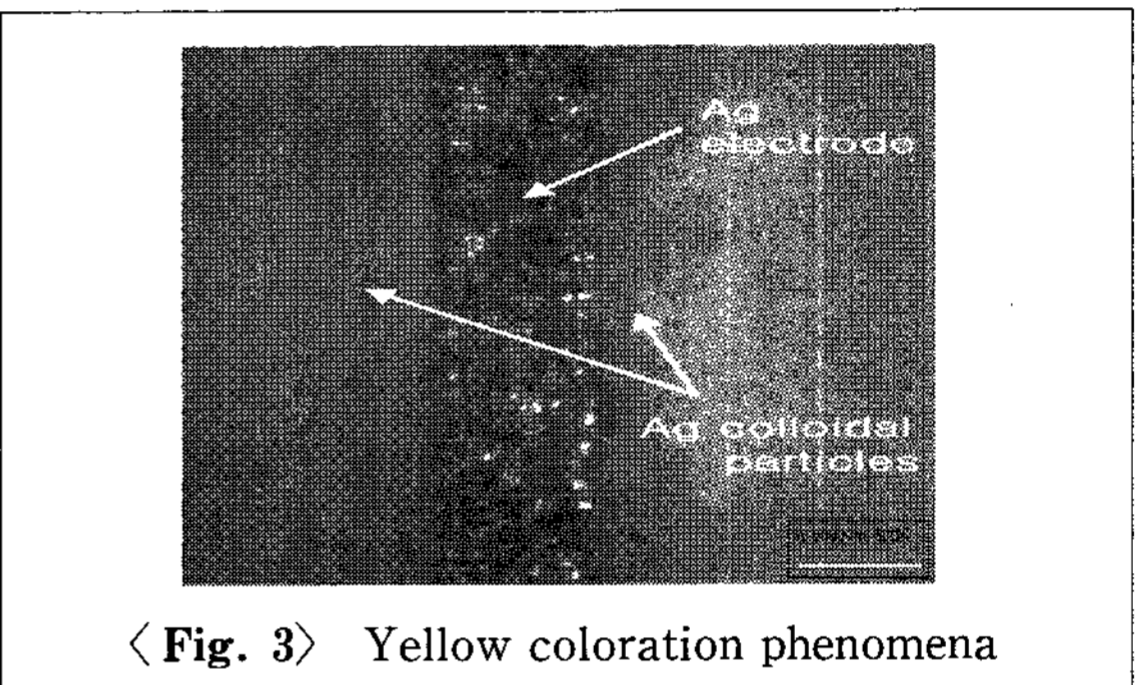
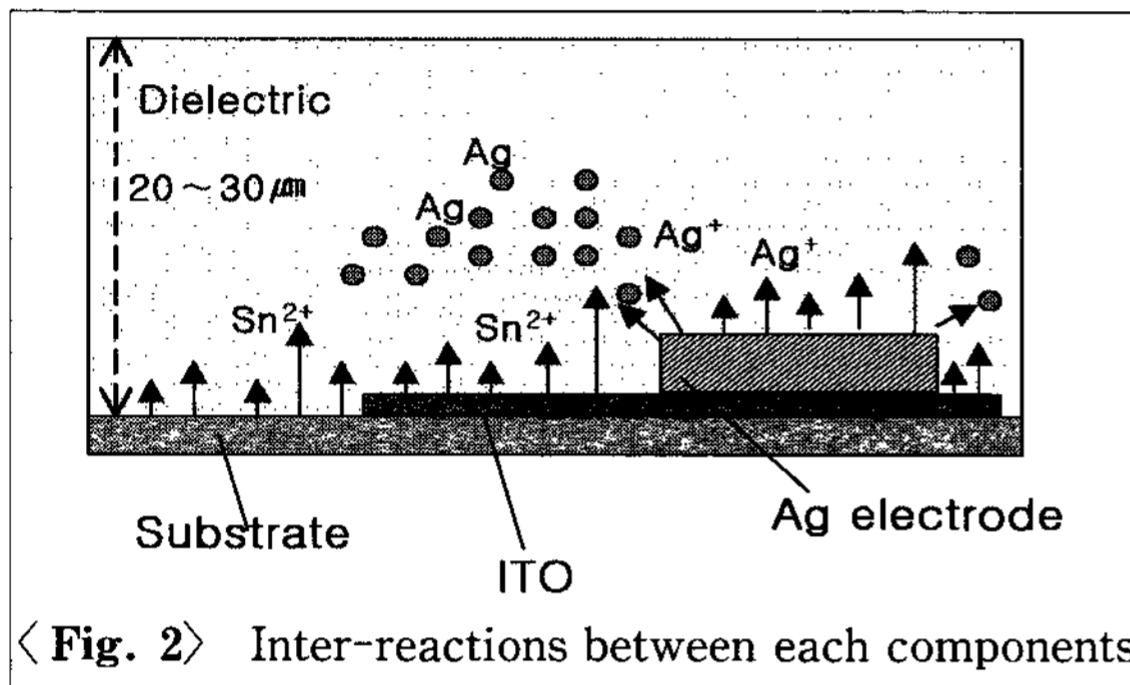
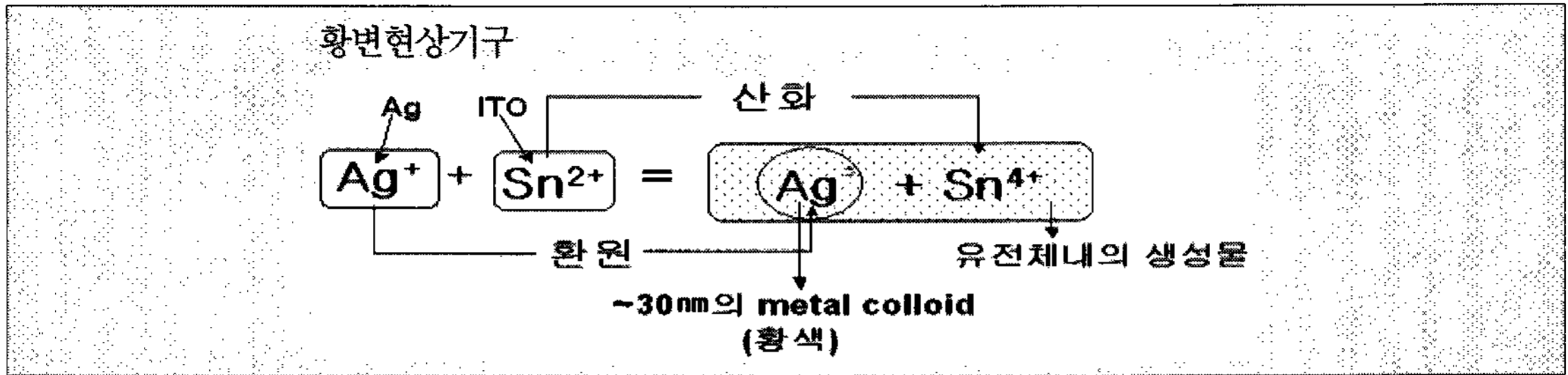
유기물질이 부패되거나, 페이스트를 온도가 높은 곳에 장시간 방치 또는 페이스트의 교반 속도가 빠른 경우에 나타난다.

(2) 스크린 프린팅 과정

여러번 반복 프린팅 경우에, 프린팅 시간이 너무 길 때, 코팅층이 두꺼울 경우에 나타날 수 있다.

(3) 유리분말 영향

프리트의 크기 조절, 프리트를 지나치게 미 분쇄하



는 경우에 나타날 수 있다.

(4) 소성공정 중

소성공정 중 기체가 날아 갈 수 있도록 하며, 건조를 충분히 하거나, 소성초기는 낮은 승온속도로 하며 소성중 최고온도 도달시간을 감소시키면 기포의 발생을 최소화할 수 있다.

(5) 프리트 조성의 영향

프리트의 소성시에 표면장력이 작으면 그 만큼 용액내의 기포는 빠져나가기 쉽게 되지만, 표면장력이 너무 작아지면 용액 중에 존재하고 있는 기포는 압축되지 않아 표면의 평활도가 문제가 된다.

2. 신유전체 개발의 필요성과 연구동향

1) 무연화 조성

PbO 자체 또는 프리트내의 PbO는 대체적으로 안정한 물질이나, 이들 재료가 폐기되어 폐수중의 산 또는 알칼리 용액과 화학 반응을 일으키게 되면 토양 및 수질오염에 의한 환경 공해를 유발시키는 문제점이 있다. 소결후의 막의 존재하는

기포 수에 관한 것인데 PbO량이 많으므로 점성 유동이 심해져서 소결후에 기포가 많은 문제점이 대두되고 있다. 환경 친화적인 새로운 재료의 개발과 응용성 증대를 위해서 Pb-free 유리에 대한 기초적이고 근본적인 조성개발 연구가 요구되고 있으며 이에 관련 선진국에서는 이미 연구가 되고 있는 중이다. 종래의 유전체재와 Ag 전극이 반응하고 유전체층에 황색의 착색현상이 생기고, 투과율이 저하되는 현상이 발견되었다.

무연화가 이루어지기 이전에 저융점 유리를 얻기 위해 사용되었던 과량 PbO 조성인 PbO-B₂O₃-SiO₂ 조성에 있어서 환경 친화적이지 못한 PbO 성분을 줄이기 위한 노력으로 다른 망목수식제로서 알려진 ZnO를 일부 고용하여 PbO-ZnO-B₂O₃ 유리조성이 이용되기도 하였다. 그러나 이러한 PbO조성에 있어서 발생하는 문제점으로는 폐기된 후 야기될 수 있는 환경문제뿐만 아니라, 실제 제품공정에서 야기될 수 있는 PbO 환원 문제를 들 수 있다. 주황색이던 frit의 분말이 소성후에 회색으로 변화하는 현상을 말한다.^[1] 소성막내의 금속성 Pb는 내전압을 낮추는 역할을 하고 결국에는 제품의 수명을 단축시킨다. 그리

〈Table 3〉 무연 투명유전체의 조성물

Compositions					
P ₂ O ₅	B ₂ O ₃	ZnO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Additives
20-60 mol%		25-65	1-20	0-10	MgO+CaO+SrO+BaO : 0-35
42-50 wt%		35-50		7-14	Na ₂ O(5)
10-25 wt%	30-40	20-35	5-12		R ₂ O, DO(10)
wt%	20-40	1-15	10-30	5-25	Li ₂ O(3-10), MO(2-15)
wt%	25-45	35-60	1-10.5	1-10	Na ₂ O(5)
5 wt%	35-40	30-35			CaO(20-25), Na ₂ O(5)
mol%	35-60	30-15			BaO(20-30)

고 고속 quenching 기술적용에도 불구하고 쉽게 실투현상을 수반함으로써 과량의 PbO 함량 없이는 투명한 유리를 얻는데 어려움이 따른다. 이에 PbO를 사용하지 않는 무연화 조성에 대한 연구가 많이 이루어졌다. 〈Table 3〉에 국내·외에서 연구되는 있는 무연 조성의 투명유전체의 연구동향을 나타내었다.^[2,6-7] 지금까지 PbO 대체 물질로 P₂O₅, B₂O₃가 주로 연구되고 있으며 물성향상을 위하여 ZnO, SiO₂, 알칼리, 알칼리토류 산화물이 첨가제로 사용되고 있다. 특히, 알칼리 산화물은 앞에서 언급했듯이 전극과의 반응성 문제를 일으킬 수 있다. 무연화 조성은 580°C 이하에서 좋은 소성 효과를 얻기 위해서는 500°C 이하의 유리 전이점을 얻어야 하며 만약 결정화 온도가 시작된다면 유전체 소성온도 대역을 지난 온도인 600°C 이상에서 시작되는 저온 melting 용 유리를 얻기가 어렵다. 따라서, 알칼리 산화물을 소량(10% 이하) 첨가하는 것을 알 수 있다. 물론 이런 허용 알칼리 산화물의 양에 있어서 아직까지도 적량 화되지 못한 이유가 전극과의 반응에 대한 확실한 규명과 해결책의 부재라고 할 수 있다.

2) 기존의 복합층에서 단일층

투명유전체는 약 30 μm 두께를 유지하면서 2개의 조성층으로 상층(두께 : 20 μm), 하층(10 μm)을 이루고 있다. 그러나 최근에는 이 2개의 다른 조성을 단일조성으로 동일화하는 연구가 이

루어지고 있다. 이러한 변화에는 낮은 T_g, 전극과 반응이 없으며, MgO 층과 맞닿는 층의 우수한 평활도 등의 조건을 갖는 조성의 개발이 필요하다. 물론 여기에는 조성만이 아니라 적절한 입도의 분포 및 페이스트의 점도 또한 고려의 대상이 되어야 할 변수들이다.

3) 대형화를 위한 dry film(전사필름)기법 소개

기존의 스크린 프린팅기법에 의존한 투명유전체의 후막 소성기법은 여러번의 공정으로 인한 쉬운 기포 발생과 표면의 불 균일성의 우려가 많았다. 이로 인해 막 두께가 고르지 않아 유전특성이 막 다른 부분에서 다르게 나타나고 결국 휘도 특성을 나쁘게 하였다. 또 스크린 판의 메쉬 형상이 막 형성 재료층위에 그대로 남아 있어 더욱 표면의 평활성을 떨어뜨리는 경향이 있었다. 특히, squeeze의 마모특성과 교체의 이유로 실제 현장에서는 새로운 다른 투명유전체 형성법이 대두되었다. 더 나아가 제품의 수요 증가와 size의 대형화 추세로 인해 dry film이라는 방법이 도입되었다.^[8] 현재 제안되고 있는 이 공정에 사용되는 프리트의 입도의 조건은 매우 제한적이다.

- 분말 입도 조건 : 입경이 0.7~2.5 μm 범위에 있는 입자의 비율이 40 wt% 이상일 것. 입경이 10 μm 이상인 입자의 비율이 10 wt% 이하일 것. 평균입경이 0.5~3 μm가 되어야 한다.

지지 film상에 막형성 재료층이 형성되고 전사 film을 유리기관의 표면에 가열 접착시킨 후 유리기관의 표면에 접착된 막 형성재료에서 지지 film을 제거하는 방법이다. 아울러 전사 film의 경우 롤 모양으로 보관이 용이하다는 장점도 있다.

III. 결론 및 향후 전망

전극의 구조개선, 신 무연유전체 개발, 보호층의 성능개선 등 각 구성요소들의 기술개발이 급속히 이루어지고 있는 것이 사실이다. 이와 더불어 나타나는 문제점들과 해결과제들에 대한 근본적인 연구가 뒷받침 될 때 비로소 원인 해결의 완전한 실마리를 찾을 수 있는 것이다. 따라서 본고에서 언급했던 전극과의 반응성 문제 (yellowing), 기포발생, 보호층의 균열발생 등에 대한 다각적인 원인 분석이 고효율, 고성능, 대형화의 PDP의 평판표시장치의 발전에 기여할 수 있는 시급한 문제이다.

참고 문헌

[1] M. Busio and O. Steigelmann, *Glastech. Ber. Glass Sci. Technol.* 73 (2000) 319
 [2] JP Patent, 2001-195989

[3] JP Patent, 9-102273
 [4] S. Takeda, K. Yamamoto, K. Matsumoto, *Journal of Non-Crystalline Solids* 265 (2000) 133-142
 [5] S. Takeda, R. Akiyama, H. Hosono, *Journal of Non-Crystalline Solids* 281 (2001) 1-5
 [6] D. N. Kim, J. Y. Lee, J. S. Huh, H. S. Kim "Thermal and Electrical properties of transparent dielectric for AC-PDP (Plasma Display Panel) in BaO-B₂O₃-ZnO system", *Proceed. of 2000 international Nano-Crystals/Ceramics Forum and International Symposium* (2000. 6)
 [7] J. H. Park, K. J. Hong, J. S. Huh, H. S. Kim "Application of borate glasses to a transparent dielectric in plasma display panel", *Proceed. of the 1st International Meeting on Information Display* (2001. 8), 295-298
 [8] K. J. Hong, J. H. Park, H. S. Kim, J. S. Huh, "Reaction between dielectric layer and Ag electrode in PDP", *Proceed. of the 1st International Meeting on Information Display* (2001. 8), 678-681