

[IV~7] [PDP]

PDP 기판유리: 특성 및 생산기술 (Substrate Glasses for Plasma Display Panel: their required properties & production technology)

김기동, 군산대학교 재료공학과
황종희, 삼성코닝(주) 연구소 연구 1 Group

1. 서론

기존의 CRT를 대체하는 대형 평판 Display기술의 대표적인 것으로는 LCD와 PDP가 있으며, CRT(Cathode Ray Tube), LCD(Liquid Crystal Display), PDP(Plasma Display Panel)방식간에 영상 Display의 원리는 풀리지만 Display를 실현시켜주는 핵심부품은 공통적으로 유리라는 투명기판내에 존재한다. 본 발표에서는 PDP를 포함한 상기 Display기술의 향후 시장전망 및 PDP기술에 대해 간략하게 언급하고, PDP기판으로 사용되는 상업적인 판유리에 대한 특성, 생산기술 및 국내외 동향을 주로 논하였다.

2. Display기술의 시장전망

그림 1은 일본 NHK 방송기술연구소의 자료를 인용한 것으로 향후 여러 Display기술의 화면크기에 따른 시장점유율을 도식적으로 표시한 것이다. 이 자료에 의하면, 80년대 말까지 Display기술의 주종은 CRT로서, 크기는 5"의 극소형에서부터 32"까지의 대형에 이르기까지 광범위하나 소형에 있어 90년도 이후 액정 Display(LCD)기술의 발전으로 약 12"까지 CRT의 시장을 서서히 잠식하고 있기 때문에, 현재 CRT에 의한 소형 시장점유율은 감소하는 추세이며 30"이상 대형의 경우 CRT가 지니는 단점인 대중량 및 공간점유 때문에 가벼우면서도 공간점유가 적은 PDP가 서서히 점유할 것이며, 특히 40" 이상의 대형, 특히 벽걸이 TV 등에서 독점할 것으로 예상하고 있다. 따라서 PDP기술이 성숙되는 2000년도 이후에는 대형 Display분야에 있어서 PDP가 보편화될 것으로 예측된다. PDP에 관련된 상업적인 기술개발 및 상품화는 일본업체들이 주도하고 있으며 1992년에 최초로 일본 Fujitsu에서 Plasma Vision이라는 상품명으로 Color PDP를 출시하기 시작하였으며, 그외 NEC, Pioneer, Matsushida에서 양산을 계획 중인 것으로 알려져 있다.

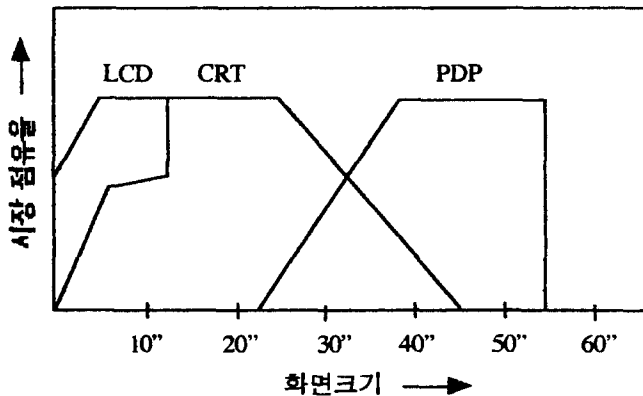


그림 1. 향후 Display기술의 화면크기에 따른 시장점유율

3. PDP의 구성 재료

PDP의 구성재료는 AC와 DC방식에 따라 약간의 차이는 있지만, 표 1에 표시한 바와 같이 각각 3mm 두께의 두장의 투명한 기판유리(전면유리는 음극의 투명전도막 코팅, 후면유리는 양극전극 부착), 유전체층, 형광체, 내부간격의 부여와 내부를 기밀시키기 위한 Rib과 봉착제이며, 기판유리로서 중요한 특징은 Rib과

봉착제의 주성분인 유리paste와 열팽창계수에 있어 유사해야 한다는 것이다.

표 1. PDP 주요 구성재료

| 구성 방식 | | DC 방식 | AC 방식 |
|---------|----|--|-------------------------------|
| 유리기판 | | Soda Baria silicate 유리 | |
| 전극 | 음극 | ITO | ITO, SnO |
| | 양극 | Ni, Ag, Al | Ag, Ni |
| 격벽(Rib) | | 유리 Paste | 유리 Paste |
| 유전체층 | | - | 유리 Paste, 박막 SiO ₂ |
| 보호층 | | - | MgO |
| 형광체 | R | Y ₂ O ₃ : Eu ³⁺ , (Y, Gd)BO ₃ : Eu ³⁺ | |
| | G | ZnSiO ₄ : Mn, BaAl ₁₂ O ₁₉ : Mn | |
| | B | BaMg ₁₄ O ₂₃ Al: Eu ²⁺ | |
| 봉입가스 | | He-Xe | Ne-Xe |
| 봉착제 | | 유리 Paste | |

4. PDP 기판유리 현황

기판유리의 품질은 유리의 조성에 좌우되는 물리화학적 성질과 생산공법에 좌우되는 표면의 평활도에 의해 결정되며, 초기에는 표면의 평활도가 매우 우수한 기존의 상품화된 건축용 Float 판유리가 PDP기판으로 사용되었으나, PDP제조공정의 변화로 인해 추후PDP전용기판이 개발되어 현재에 이르고 있다.

4.1 판유리 생산기술 (Float Process)

판유리의 제조는 일반적으로 원료의 용해, 용융체내 기포제거(청징), 판상 성형 및 서냉에 의해 완결되며, Float Process는 매우 평활한 건축 및 자동차용 Soda Lime Silicate계(이하 SLS계) 판유리를 성형하기 위해 개발된 공법으로 1959년도에 영국의 Pilkington Brothers에 의해 최초로 상업화 되었다. 전체적인 공정은 Melter-Waist-Conditioner-Canal-Tin Bath-Annealing Lehr로 구성되어 있으며, 가장 핵심적인 공정은 용융유리가 용융 주석위로 Floating되면서 판상으로 성형되는 Tin Bath이다. Floating의 원리는 기름이 물위에서 무한히 퍼지지 않으면서 균일한 두께의 막을 형성하듯이, 용융주석위의 용융 SLS계 유리도 환원 분위기하에서 그림 2에 표시한 바와 같이 두 물질간의 밀도, 표면장력등의 차이에 의해 매우 평활한 판유리로 성형된다. 판상으로 성형된 유리를 일반적으로 Glass Ribbon이라 부르며 주석과 접촉한 아래면은 Tin side 반대면은 Air side라 한다. 수소와 질소의 환원분위기하에서 SLS계 유리의 경우 평형두께는 약 7mm에 달하며 7mm 이하의 두께(예 3mm)는 외력에 의해 Glass Ribbon을 물리적으로 퍼지게 함으로써 가능하다. 평형두께를 결정하는 중요한 물리적인 성질은, 용융유리의 점도가 10⁴ Poise에 해당하는 성형온도(SLS계 유리의 경우 약 1000 °C)에서 유리의 밀도 (ρ_g), 성형온도에서 주석의 밀도 (ρ_t), 용융유리와 용융주석 간의 계면장력 (S_{gt}), 용융유리와 기체(Atmosphere)간의 표면장력 (S_{ga}), 용융주석과 기체(Atmosphere)간의 표면장력 (S_{ta})으로서, 용융주석위에서 용융유리가 뜨면서 퍼지지 않을 조건은 $\rho > \rho_g$ 와 $S_{ga} + S_{gt} > S_{ta}$ 이며, SLS계 유리는 이 조건을 충족시키고 있다.

따라서, SLS계 유리와 조성상 차이가 많은 유리(예: 차후 언급하는 PDP전용 기판유리)를 Float Process에 의해 생산하려 한다면, 우선 이러한 Process Parameter를 고려한 조성이 개발되어야 하는 바, 용융유리의 점도 및 밀도, 용융유리와 용융주석간의 계면장력, 용융유리의 표면장력, 용융주석의 표면장력 같은 유리 및 주

석간의 성질이 각 유리조성에 대해 필수적으로 고찰되어야 한다.

Float Process에 의해 생산된 판유리의 특징은,

- 1) 양면의 평활도가 매우 우수하여, 표면가공없이 직접 거울의 원판으로 사용할 수 있고
- 2) 용융주석과 접촉한 표면(Tin side)에는 주석이 수 백 μm 까지 침투해 있어 열처리시 주석이 산화되기 때문에, 열처리를 병행하여 박막용 유리표면에 형성할 경우 필히 Tin side와 Air side를 구별해야 한다.

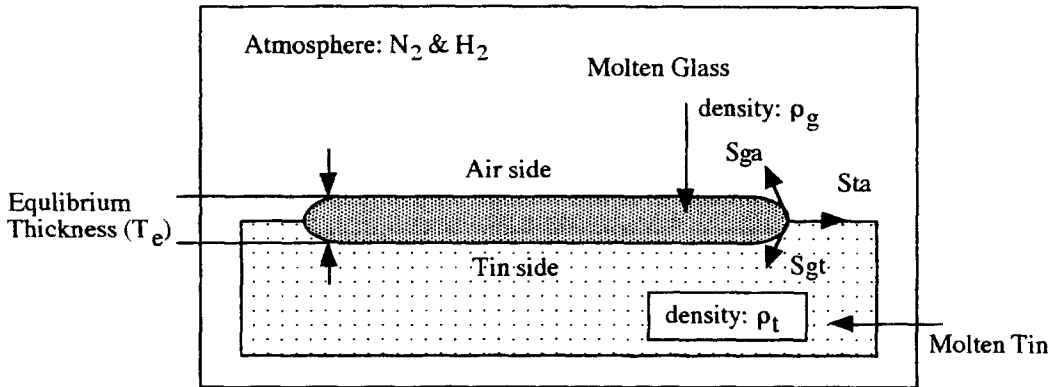


그림 2. Float의 원리

4.2 기관유리 개발 역사

현재 Color PDP에 사용되는 기관유리는 PDP의 제조공정 및 제품의 특성상 CRT, LCD 및 건축용 판유리에서 사용하는 유리들과는 다른 조성으로 이루어진 PDP전용 Float 판유리이다.

1970년대 흑백 PDP의 개발초기에는 기관유리로서 SLS계의 일반 Float 건축용 판유리가 사용되었으나, 1980년대 Color PDP의 개발이 시작되면서 요구하는 PDP의 제조공정온도가 상승하고 화면이 21"이상으로 증가함에 따라, SLS계 유리를 사용할 경우 이 유리의 낮은 변형점(Strain Point: 약 510 °C, 유리의 변형이 시작되는 온도로서 유리의 점도값이 10^{4.5} Poise에 해당하는 온도)에 기인하여 제조공정에서 발생하는 기관유리의 치수변화는 PDP의 영상품질에 많은 결함을 초래하였다. 따라서 새로운 조성의 PDP전용 기관유리의 출현이 필수적이었다. 그러나 주변의 여러 부품들, 특히 glass paste가 SLS계 기관유리에 맞추어 이미 개발되었기 때문에 PDP전용 기관유리의 변형점은 높이고 열팽창계수는 그대로 유지시켜주는 기관유리의 조성 개발이 1990년도 전후에 착수되었으며, 이러한 조성개발 Project에는 경제성 및 표면의 품질때문에 SLS계 판유리 성형공법인 Float Process까지 고려되어 1995년도에 최초로 Float Process에 의해 Color PDP 전용 기관유리가 생산되었다.

PDP의 상품화는 초기단계이기 때문에 PDP 기관유리에 대한 Specification은 아직 정확하게 확립은 되지 않은 상태다. 그러나 PDP공정과 Display의 질을 고려한다면, SLS계 기관유리와 비교하여 다음과 같은 몇 개의 특성항목을 제시할 수 있다.

- 1) 변형점, 열팽창계수, 열수축율 2) 평활도, Tin 확산깊이 및 농도 3) 전기저항 4) 가시광선 투과율

표 2는 SLS계 판유리 및 PDP 기관유리의 조성과 특성을 비교한 것으로, PDP 기관유리는 SiO₂, RO(MgO+CaO+SrO+BaO), R₂O(Na₂O+K₂O) 및 Al₂O₃성분으로 구성되어 있으며, SLS계에 BaO와 SrO성분을 첨가함으로써 제품으로서 요구되는 열적특성-SLS계 유리와 열팽창계수는 유사하되 변형점은 높아야 한다는 모순성-을 해결하였다. 표면의 평활도는 동일한 공법으로 생산되었기 때문에 유사하나 PDP유리는 혼합알카리(Na₂O+K₂O)를 소유하면서 SLS계 유리에 비해 전체적인 알카리 함량이 낮기때문에 (SLS계 유리: 약 13 wt%, PDP유리: 약 10 wt%), 1) Tin Bath내에서 판상으로 성형시 용융주석의 확산속도가 낮아 유리표면(Tin Side)에서의 주석의 확산깊이 및 농도가 적어 PDP의 전극으로 사용하는 물질과의 반응이 배제되며,

2) 전기저항이 증진된다. SLS계 기판유리를 사용하여 PDP제조시, 전극 Ag를 Tin Side에 Coating하여 열처리하면 Ag와 Sn의 반응에 의해 황색이 나타나며, Air Side에 Coating을 할 경우에는 Ag ion과 alkali ion간의 이온교환에 의해 표면 전기저항에 변화가 발생하며, ITO막이 alkali ion의 확산으로 손상되는 경우도 있다. 유리의 투명성, 즉 가시광선 투과율은 90%이상이며, display의 contrast증진을 위한 투과율의 감소는 유리원료에 NiO, CoO등을 극미량 첨가함으로써 가능하다.

표 2. SLS계 판유리 및 PDP 기판유리의 조성과 특성 비교

| 항목 | | 기판유리 | PDP 기판유리 | SLS계 판유리 |
|-------------|---|---------------|--------------|--------------|
| 조성 (wt%) | SiO ₂ | | 55-57 | 71.10 |
| | Al ₂ O ₃ | | 3-7 | 1.47 |
| | B ₂ O ₃ | | 0-1 | |
| | ZrO ₂ | | 3-8 | |
| | CaO | | 4-8 | 8.91 |
| | MgO | | 0.5-2 | 4.04 |
| | BaO | | 6-8 | |
| | SrO | | 6-9 | |
| | Na ₂ O | | 3-5 | 13.10 |
| | K ₂ O | | 5-7 | 0.83 |
| 특 성 | 변형점 (°C) | | 570-610 | 511 |
| | 열팽창계수 (x10 ⁻⁷ /°C) | | 83-84 | 87 |
| | 평활도 | | Mirror grade | Mirror grade |
| | Sn diffusion depth | | 수십 μm | 수백 μm |
| | 전기저항율(log Ω cm) at 250 °C | | 9-10 | 7 |
| | 가시광선 투과율 (%) at 500 nm (2.82mm 두께 기준) | | ≧90 | ≧90 |
| 생산 기술 | | Float Process | | |

4.3 국내외 동향

PDP 기판유리에 대한 개발은 일본의 Asahi Glass가 최초로 1989년 조성특허를 출원한 후 1991년 상품화 개발에 착수하여, 1995년 기존의 SLS계 건축용 판유리 Float line에 조성변경을 실시하여 기판유리를 시험생산 하였으며, 후발업체로 참여한 Corning-Saint Gobain 역시 1995년 건축용 판유리 Float line을 이용하여 상품화를 하였다.

국내의 경우 1996년도에 삼성코닝(주)에서 PDP기판유리에 대한 조성특허를 국내에 출원하였으나 Float line에 의한 시험생산은 아직 착수가 안된 상태이다. Float Process는 현재 한국유리공업(주)와 (주)금강에서 보유하고 있으며, 건축 및 자동차용 판유리만 생산되고 있다. 따라서 기본적인 Float 성형기술은 확보가 되있는 상태이나, 아직 국내수요는 미미하여 2000년 이후에나 대량생산이 예상된다.

참고문헌:

- 1) Dawne M. M.: Glass substrate for flat panel displays, MRS Bulletin, Vol. 21, no. 3 (1996) 31-34
- 2) Hynd. W. C.: Flat Glass Manufacturing Processes, Glass Science and Technology Vol. 2, ed. Uhlmann D. R. & Kreidl N. J., Academic Press (1984) P. 83-100
- 3) 일본 특허 공개 평8-165138 (1995)