

# PDP용 핵심재료 개발 기술



**이 성 훈**

(KIMM 표면기술연구부)

- '90 - '93 창원대학교 재료공학과 졸업 (학사)
- '94 - '95 창원대학교 대학원 재료공학과 졸업(석사)
- '96 - 현재 한국기계연구원 연구원



**이 건 환**

(KIMM 표면기술연구부)

- '80 - '84 연세대학교 금속공학과 졸업 (학사)
- '84 - '86 한국과학기술원 재료공학과 졸업(석사)
- '86 - '89 ENSM(France) 재료공학과 졸업(박사)
- '89 - 현재 한국기계연구원 선임연구원



**이 상 로**

(KIMM 표면기술연구부)

- '73 - '79 서울대학교 금속공학과 졸업
- '78 - '81 (주) 삼미사
- '81 - '83 한국기계연구원 제조아금실
- '83 - '85 Stevens Institute of Technology 재료공학(석사)
- '85 - '89 Stevens Institute of Technology 재료공학(박사)
- '89 - 현재 한국기계연구원 책임연구원

## 1. 개 요

정보통신 시대의 도래와 함께 산업체 및 일반 가정에서의 고화질 대화면 표시장치의 수요가 증가하고 있는 추세이다. 특히 HDTV의 고화질 영상제공 방송시대가 실현되기 직전에 와 있으며 TV와 PC 모니터의 복합화 등의 추세에 따라 관련 산업계에서는 LCD(Liquid Crystal Display), FED(Field Emission Display) 및 PDP(Plasma Display Panel)를 포함한 FPD(Flat Panel Display)의 개발에 박차를 가하고 있다.

LCD, FED와 함께 대표적인 FPD에 속하는 PDP는 기체 방전에서 형성되는 플라즈마의 발광특성을 이용한 평판 표시장치로서, 우리에게 이미 벽걸이 TV라는 이름으로 잘 알려져 있으며 TV외에 컴퓨터 모니터 등의 정보산업분야에서의 미래형 표시 장치로서 기존의 표시장치들을 대체하게 될 것이다. 현재 PDP시장규모는 LCD의 0.25배정도로 작은 규모이나 고화질 TV의 실용화가 이루어지게 되면 폭발적인 수요의 증가가 예상된다. PDP시장에서의 선두주자는 일본으로, 세계시장의 약 80%를 점유하고 있으며, 국내의 경우 삼성, LG, 현대, 오리온전기 등에서 시험생산설비를 구축하여 시제품 생산중에 있으며 곧 본격적인 생산라인을 구축하여 판매에 들어갈 예정이다.

국내의 PDP생산기술 현황을 살펴보면 재료와 설비 대부분을 일본으로부터 수입하고 있는 실정으로, PDP제조용 핵심재료 기술 및 PDP 제조용 생산장비 기술획득에 성공하지 못한다면 수입의존 탈피는 불가능하며, 이로 인해 경쟁력 저

하 및 막대한 외화 소비를 초래하게 될 것이다. 따라서 상기의 두 가지 기술 개발의 중요성은 PDP 생산업계에서는 반드시 확보하여야 할 기반 요소이며 본 고에서는 PDP용 핵심재료에 대한 기술현황을 중심으로 소개하고자 한다.

## 2. PDP용 핵심재료

PDP는 표 1 및 그림 1에 나타낸 것과 같이 PDP용 유리기관, 전극재료, 유전체층, 형광체, 격벽 및 봉착제(frit glass)로 구성된다. 각각의 PDP 구성재료와 구동원리를 연관지어 간략히 설명하면 아래와 같다. 유리기관은 PDP의 기본 골격을 형성하면서 동시에 전극, 유전체층, 격벽, 형광체, 봉착제 등의 각종 재료들을 탑재하게 된다. PDP의 전극은 상판의 서스테인전극, 스캔전극 및 하판의 데이터전극 3가지로 구성되는데 서로 수직으로 만나게 배열되어 있다. 각 전극들이 교차하는 지점이 방전공간이 되며, 유리기관간에 플라즈마 방전을 위한 화소공간이 요구되는데, 이 공간은 격벽과 유리기관 가장자리에 도포하여 소성시키는 '프리트 글래스'에 의해 형성된다. 각각의 전극에서는 신호펄스가 데이터 전극을 통해 인가되고 주사펄스가 스캔전

극을 통해 한 라인씩 순차적으로 인가된다. 그리고 유지전압이 임계전압이상이 되면 그림 1(b) 및 그림 2에 나타낸 것처럼 이온화 - 여기 - Metastable 생성 - Penning 이온화과정에 의한 글로우 방전현상이 발생된다. 이때 전극 표면에서 하전입자들과 전극층들에 따른 전자방출 과정이 일어나는데, 이 충돌반응으로부터 전극을 보호하기 위해 보호층이 필요하다. 충돌시의 전자방출은 이차전자 방출이라 하여 플라즈마 점화 및 유지, 즉 방전개시전압 및 방전 유지전압을 결정짓는 중요한자가 되므로 보호층 재료의 선별에 주요 고려사항이 되는 것이다. 이와 같은 플라즈마 반응속에서 여기된 원자들이 에너지를 방출하고 기저상태로 환원되면서 진공자외선(UV ; ultra violet)를 방출하게 된다. 이렇게 발생된 UV는 방전공간 내부에 도포되어 있는 형광체를 자극하여 가시광을 발생시키는 역할을 한다.

PDP의 경우, 이상에서 언급한 각 구성소재특성에 의해 PDP의 화면밝기, 선명도, 수명, 소비 전력 등이 결정되므로 이들 소재 개발 현황의 조사분석은 PDP기술의 진보를 위해 중요한 의미를 가진다. 따라서, 이하에서는 각 구성재료별 기술현황에 대해 소개하였다.

표 1. PDP용 주요 구성재료

| 구성재료    |    | 구동방식  | DC방식 | AC방식                          |
|---------|----|---|------|-------------------------------|
| 유리기관    |    | Soda Baria silicate 유리  |      |                               |
| 전 극     | 음극 | ITO   |      | ITO, SnO                      |
|         | 양극 | Ni, Ag, Al  |      | Ag, Ni                        |
| 격벽(Rib) |    | 유리 paste  |      | 유리 paste                      |
| 유전체층    |    | -   |      | 유리 paste, 박막 SiO <sub>2</sub> |
| 보호층     |    | -   |      | MgO                           |
| 형 광 체   | R  | Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Eu <sup>3+</sup> , (Y,Gd)BO <sub>3</sub> :Eu <sup>3+</sup> |      |                               |
|         | G  | ZnSiO <sub>4</sub> :Mn, BaAl <sub>12</sub> O <sub>19</sub> :M                             |      |                               |
|         | B  | BaMg <sub>14</sub> O <sub>23</sub> Al:Eu <sup>2+</sup>                                    |      |                               |
| 봉착제     |    | 유리 paste  |      |                               |
| 봉입가스    |    | He-Xe   |      | Ne-Xe                         |

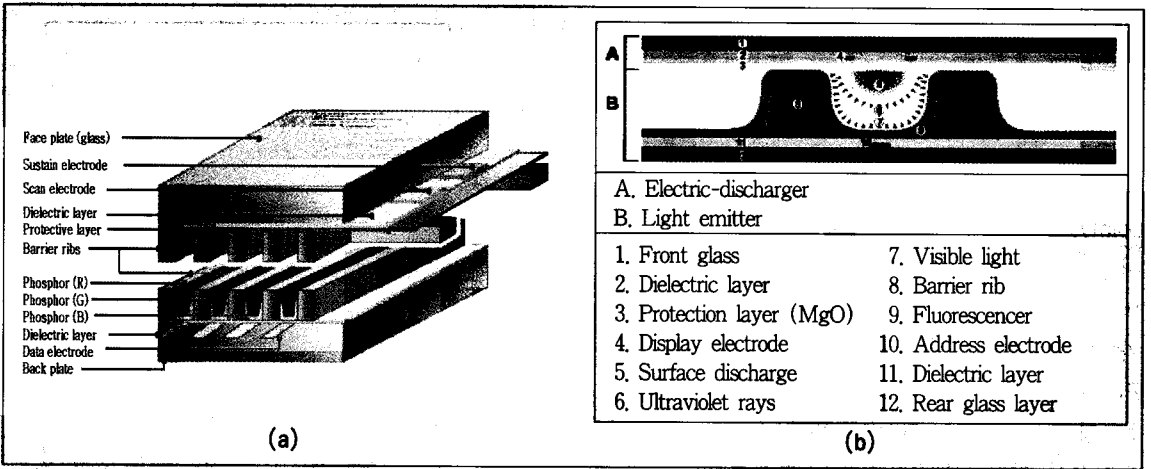


그림 1. PDP의 구조와 주요 구성

### 2.1 PDP용 기관용 Glass

기관유리는 PDP구성재료의 가장 기본이면서 PDP 특성을 좌우하는 핵심재료이다. PDP는 구동 원리상 전면 및 배면 유리사이에 일정한 공간을 유지하여야 하는데, 이 공간은 격벽과 프리트 글래스(frit glass)에 의해 형성 된다. 프리트 글래스는 400-600°C정도의 고온 가열로 소성시키게 된다. 이와 같이 PDP용 유리기관은 베이킹(baking) 공정 동안 열에 의한 변형과 베이킹 공정 후의 열팽창(thermal expansion) 및 열수축(thermal shrinkage) 특성이 가장 중요 고려요소이다. 이 같은 열적 특성 외에도 전기적 특성(전기저항, 유전

율), 광학적 특성(가시광선 투과율, 굴절율) 및 기계적 특성(밀도, 강도)도 중요하다. PDP에서 사용되는 기관 유리의 특성을 표 2에 나타내었다.

다른 조성을 갖는 몇 종류 유리에 대한 열팽창계수를 살펴보면 dielectric용 solder glass는  $84 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ , seal용 solder glass  $89 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ , soda lime silicate glass(SLS glass)  $90 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ , barium borosilicate glass  $46 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 이다. 종래 20인치급 PDP까지는 기관으로서 건축용 및 자동차용으로 널리 이용되고 있는 소다라임 유리(SLS유리)가 사용되었으나 최근 PDP의 대형화, 고정밀미세화 추세에 따라 보다 향상된 품질의 제품이 요구되고 있다. 최근까지 사용되어온 SLS 유리의 조성 및 특성에 대한 제조사별 비교자료를 표 3에 나타내었다. 현재 전세계적으로 PDP용 기관재료로 사용되는 유리의 세계최대의 공급업체는 일본의 아사히 글래스로써, 열적특성이 우수한 기관유리 [PD200]을 개발하여 양산·공급하고 있다. 국내에서 생산되는 모든 PDP제품에도 채용되고 있는 SLS유리와 PD200의 특성을 살펴보면 열팽창계수는 동등하지만 내열성을 월등히 향상시킨 점이 주목할 만하다(표 2). 유리의 열적인 특성은 내열성과 밀접한 관련을 가지며, 이하에 기술된 열변형과 열수축 2가지 현상으로 대별할 수 있다.

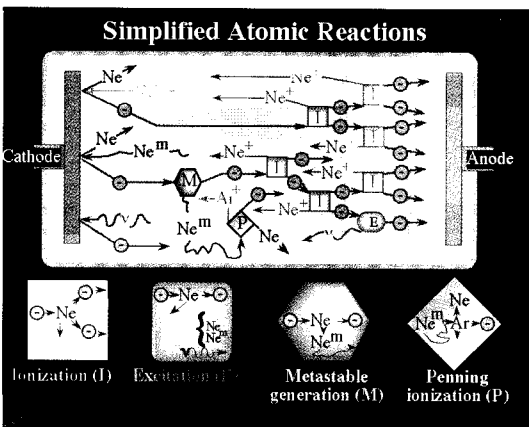


그림 2. PDP 셀내부에서의 방전현상

2.1.1 열변형

유리는 온도에 의해 점성이 연속적으로 변화하는 물질로서 그 거동이 조성에 의존적이기 때문에 유리의 점성을 나타내는 대표적인 특성온도로 왜점(strain point), 서냉점(annealing point), 연화점(softening point) 등을 정의한다. 서냉점은 15분의 경과로 유리 내부의 비틀어짐이 발생하는 온도로 정의하며 서냉점이상에서 가열시킨 유리는 외력을 가하면 쉽게 변형된다. PDP제조시의 소성 최고 온도는 550℃를 초과하는 경우가 많아 소다라임 유리는 쉽게 변형될 위험성이 있다. 이 온도역에서 발생한 변형은 온도를 실온으로 낮추어도 그 상태 그대로 잔류하기 때문에 그 온도역에서 유리를 사용함은 바람직하지 못하다. PDP의 소성공정은 연속로에서 행해지는 경우가 많지만, 유리 기관내에 온도분포가 발생하는 상태로 서냉점이상까지 가열되는 경우 소다라임 유리는 비대칭변형이 일어나는 경우가 많다.

2.1.2 열수축

유리는 비정질 고체이며 결정과는 다른 무질서한 원자배열구조를 가지고 있다. 이 때문에 유리가 가열되면 그 구조는 각 온도에 대응하여 평형 구조 상태로 변화한다. 이 현상을 구조완화

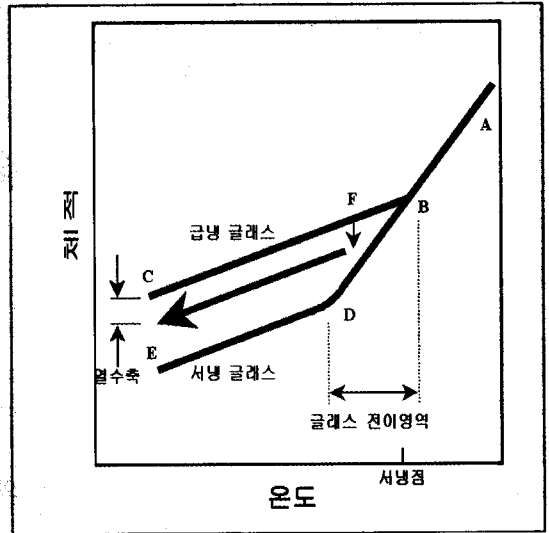


그림 3. 글래스의 온도-체적(밀도)와의 관계

(structure mitigation)이라하며 유리의 온도-체적(밀도)의 관계에 의해서 설명하면 그림 3에 나타낸 바와 같다. 유리 원료를 고온에서 용해-냉각하여 얻는 과정에서 각 온도에 대응하여 평행한 구조로 변화하므로 그림 3의 A-B에 표시된 유리의 온도-평형밀도의 관계에 대응하면서 냉각된다. 그러나 온도가 낮아지면 점성은 지수 함수적으로 높아져서 구조변화는 점성에 의존하게 되고, 임계 온도에 이르면 유리의 구조는 동결된다. 이 온도는 유리의 동결온도(freezing temperature)라 불리

표 2. PDP용 PD200과 AS(soda-lime glass)의 특성비교

| ITEM                  |  | PD200 | AS   |
|-----------------------|--|-------|------|
| Thermal Properties    | Thermal Expansion Coefficient(50~350℃, ×10 <sup>-7</sup> /℃) | 83    | 87   |
|                       | Strain Point [℃]   | 570   | 511  |
|                       | Softening Point [℃]  | 830   | 735  |
|                       | Annealing Point [℃]  | 620   | 554  |
| Mechanical Properties | Density [g/cm <sup>3</sup> ]                                 | 2.77  | 2.49 |
|                       | Young's Modulus [g/cm <sup>2</sup> ]                         | 7800  | 7300 |
|                       | Shear Modulus [kg/cm <sup>2</sup> ]                          | 3200  | 3000 |
|                       | Poisson's Ratio [kg/cm <sup>2</sup> ]                        | 0.21  | 0.21 |
| Electrical Properties | Bulk Resistivity at 150℃[logρ(Ω · cm)]                       | 12    | 8.5  |
|                       | Dielectric Constant at 1MHz                                  | 7.9   | 7.6  |
| Optical Properties    | Refractive Index [N <sub>p</sub> ]                           | 1.55  | 1.52 |

표 3. SLS glass의 종류별 특성 비교

| 특성                                       | ASAHI                         | NSG1515 | Flachglas<br>Viorover | Glaverbel<br>Vertec |    |
|--|-------------------------------|---------|-----------------------|---------------------|----|
| Approximate<br>Composition<br>(wt%)      | SiO <sub>2</sub>              | 72      | 71                    | 73                  | 72 |
|  | N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 2       | 2                     | 1                   | 2  |
|  | MgO                           | 4       | 4                     | 4                   | 4  |
|  | CaO                           | 7       | 7                     | 6                   | 7  |
|  | Na <sub>2</sub> O             | 15      | 15                    | 15                  | 14 |
| strain point                             | 503                           | 500     | 500                   | 490                 |    |
| anneal point                             | 543                           | 540     | 530                   | .                   |    |
| softening point                          | 730*                          | 730     | .                     | 720                 |    |
| Expansion<br>coef × 10 <sup>-7</sup> /°C | 90                            | 90      | 91                    | 84                  |    |

\* PDP 최고 사용 온도

며, 이 온도를 경계로 온도-체적(밀도)의 관계는 굴곡하여 탄성체로 된다. 동결온도는 냉각속도에 의존하며, 보다 빠른 속도로 냉각되면 구조의 동결이 빨리 이루어지므로 동결온도는 높아지게 된다[그림 3 B-C]. 이 결과 유리의 동결온도는 실온에서의 밀도 1:1에 대응하여 동결온도가 높은 유리일수록 실온에서의 밀도는 낮게 된다. 이와 같이 얻어진 유리를 재차 가열처리하면 동일한 구조완화현상에 의해 유리의 동결온도 변화, 즉 밀도가 변화하여 치수가 변하게 된다. 이 현상은 수축의 형태로 나타나는 경우가 많기 때문에 일반적으로 열수축으로 불리워진다. 이의 한 예로써, 급냉 및 서냉 시킨 소다라임 유리를 일정 온도에서 열처리시킬 때의 밀도변화를 그림 4에 나타내었다. 밀도(체적)의 변화는 유리의 동결온도, 처한 온도, 시간 등에 의존하는 대단히 복잡한 거동을 보인다. 그러나 이 치수변화는 한장의 글래스 기판내에서 등방적으로 일어나기 때문에 사전에 변화량을 추정하여 패턴에 보정을 가함으로써 대처가능하다.

## 2.2 전극재료 (Electrod Materials)

최근 opto-electronics분야의 발전에 따라 광투명

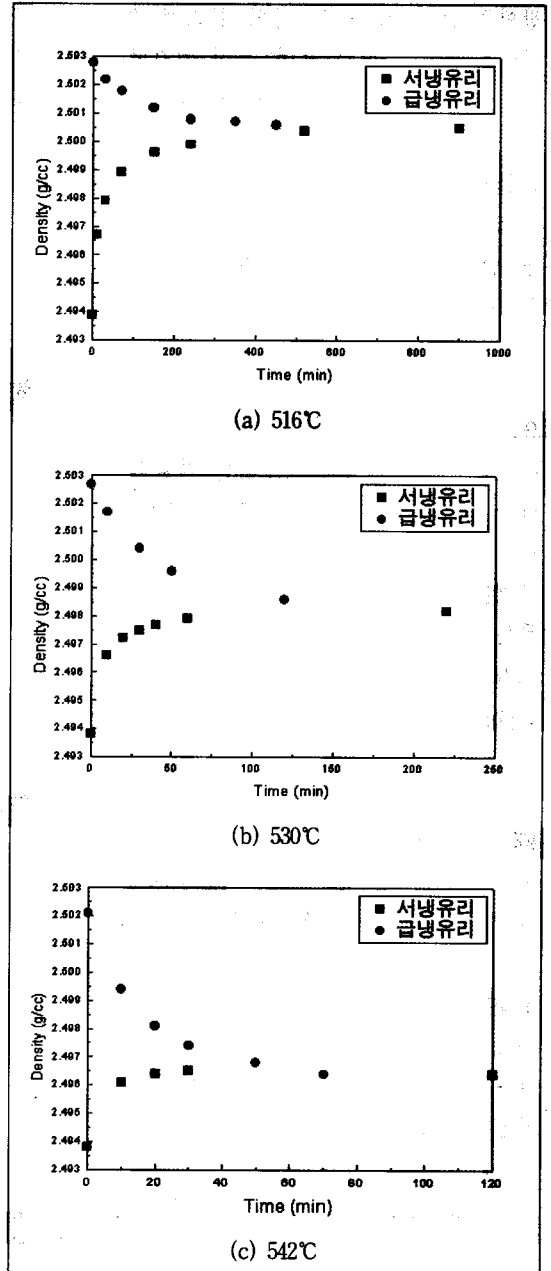


그림 4. 소다라임 유리의 일정온도에서의 열처리 시 밀도변화

도와 전기 전도도가 큰 투명전극의 필요성이 높아지고 있다. Mochol과 LITTLETON 등에 의해 SnO<sub>2</sub> 및 InO<sub>3</sub>의 투명전도성 박막이 개발된 이래 많은 연구자들에 의해 투명전극의 제법, 전기적 성질,

광학적 성질 및 구조 등의 물리적 성질에 관한 연구를 수행 중에 있으며, 특히 비저항이 낮고 투과율이 높으면서 물리화학적으로 안정된 박막을 개발하기 위해 집중적인 연구를 기울이고 있다.

한편 투명전극 재료는 PDP와 같은 평판형 표시소자 외에 전장 발광, 액정, 활상 소자 등 각종 광학장치에 이용되고 있으며 SnO<sub>2</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 박막은 투명 전극으로서만이 아니라 창유리의 결로 방지용 발열막, 열선 반사막, 태양열 집열기의 선택투과막 및 태양전지 표면의 무반사막 등으로서도 폭넓은 응용이 기대되고 있다.

산화물 투명전극의 제조법은 화학적 방법과 물리적 방법으로 분류할 수 있다. 화학적 제막법은 SnC<sub>14</sub>, InCl<sub>3</sub>, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SnC<sub>2</sub>, Sn(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 등의 화합물의 열분해에 의해 가열기판상에 산화물을 생성시키는 것으로서, 용액 발포법(Spray pyrolytic method of solution) 및 화학 침전법(Chemical vapor deposition method : CVD) 등이 있으며 (C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>CVD)<sub>3</sub>In 등을 이용하는 도포법도 있다. 이 화학적 방법은 플라즈마 CVD법을 쓰는 경우에는 400℃ 이하에서의 제막도 가능하나 보통 500℃ 이상의 반응온도를 필요로 하므로 PDP용 유리기판을 사용하는 경우 평면성이 손상되기 쉽고, 기판 조성의 영향을 받아 막 특성이 변화하기 쉬우므로 좋은 광학특성을 얻기 어렵다. 또한 막 두께의 분포가 균일하지 못하며 공정 중에 유해가스를 발생하는 일이 많은 등의 문제점이 있다. 그러나 장치나 공정이 간단하다는 잇점을 가지고 있다.

물리적 방법으로는 진공증착법과 스퍼터링법이 대표적인 공정이다. In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>투명전도막의 스퍼터링에 의한 제작에는 타겟으로서 In을 쓰는 경우와 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 쓰는 경우가 있다. 또한 SnO<sub>2</sub> 투명전도막의 스퍼터링 중의 가스조성, 주로 산소분압에 강하게 지배된다. 진공증착법에 있어서도 증발재료로서 In, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 Sn, SnO<sub>2</sub>를 사용하는 두 가지가 있다. In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>나 SnO<sub>2</sub>를 종래의 저항가열법으로 증발시킬 때는 고전도성 막의 제작은 거의 불가능하다. 그 원인은 저항 가열용 보우트(W,

Mo)가 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub>와 반응하여 WO<sub>3</sub>, MoO<sub>3</sub>, WO<sub>2</sub>, MoO<sub>2</sub> 등과 In, Sn 등이 생성되어 증발하기 때문인 것으로 알려져 있으며 이러한 조성과 구조가 투명전도성을 저해하는 원인으로 판단되고 있다. 현재 PDP에 사용되고 있는 투명전도막은 대부분 스퍼터링법에 의해 제작되고 있으며 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 SnO<sub>2</sub>가 혼합되어 있는 ITO(Indium-Tin-Oxide)박막이다. PDP에 사용되는 ITO박막의 물리적 특성으로는 투과도 86%이상, 전기저항 15 Ω/ 이하, 두께 균일도 ±7%이하의 특성을 요구하고 있으며, 패터닝성시 식각효율을 높이기 위해 1500 Å 이하의 막두께가 필요하다.

### 2.3 형광물질(luminescent Materials)

PDP에서는 색상의 구현을 위해 그림 1의 PDP의 구조에서 보였듯이, 패널의 배면판에, 붉은색, 푸른색, 청색으로 발광하는 형광체(phosphor)라 불리는 형광물질을 도포하고 있다. 형광체란, 인간이 볼 수 없는 전자선과 자외선형태의 에너지를 인간눈으로 볼 수 있는 가시광선으로 변환하는 기능을 가진 물질이다. 형광체는 무기물과 유기물로 구별할 수 있는 데, PDP에서는 무기물 형광체를 이용한다. 형광체는, 순도가 높은 결정 속에 발광 원소가 미량 첨가되어 있는 물질이다. 플라즈마로부터의 진공자외선이 형광체에 조사되면, 발광원소의 원자내부 전자상태가 고에너지 상태로 여기되고 여기전의 전자상태로의 환원과정에서 가시광선을 발산하게 된다.

이처럼 PDP에서는 형광체의 발광에 의해 색상을 구현하게 된다. 따라서 형광체의 밝기(휘도)와 수명 특성이 PDP의 특성에 직접적으로 반영되므로 PDP용 형광체에 대한 연구개발 관심과 기대는 대단히 높다. PDP용 형광체로서 주요 요구특성으로서는 H<sub>2</sub>O와의 낮은 반응성, 유기물과의 무화학적 반응성, 높은 열적 안정성(~600℃) 등이다.

형광체의 제조는 고순도의 형광체 원료 및 결

정성장 촉진을 위한 플럭스(flux)를 함께 혼합하여 혼합물을 내열 도가니에 충전해서, 1,000°C 이상의 고온으로 가열하여 형광체 소성 cake를 얻음으로써 이루어진다. 소성온도와 분위기는, 형광체에 따라 적절한 조건이 선정되어야 하며, 수세에 의해 형광체 소성 cake로부터 플럭스와의 미반응 성분을 제거하고, 분산처리, 탈수, 건조, 거름의 공정을 거쳐 형광체 분말을 완성한다.

### 2.3.1 청색 형광체

(Ba,Eu)MgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub> 형광체는 일반적으로는 BAM:Eu라 불리며, 초기에는 Ba:Mg:Al의 비율을 넓은 범위에서 변화시키는 것에서 출발하였다. 여러 후보들중 PDP 색상 구현을 위해서는 BaMgAl<sub>14</sub>O<sub>23</sub>:Eu가 최적인 것으로 나타났으며 현재 실용화되고 있다. 그러나 DC형 소형 PDP에 BaMgAl<sub>14</sub>O<sub>23</sub>:Eu를 사용했을 때, 발광 spectra가 변화해 색상변화를 일으키는 경우가 있는데, BaMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>:Eu로 대체하여 이용하면 이 변화가 발생하지 않으며 수명도 개선된다. (Ba, Eu)MgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub> 조성의 형광체는 그림 5에 나타낸 것과 같이 공기 중에서의 baking시 열화되므로 질소 분위기 중에서 baking하여 휘도 저하를 방지하여야 한다. baking 열화의 원인은 부착활성제인 Eu가 2가에서 3가로 변화하는 산화반응에 의한 것이라 추정되고 있으므로 PDP패널 제조시의 baking공정은 가능한 한 저온에서 단시간 내에 완료하는 것이 바람직하다.

RGB 3색의 평형으로부터 초기 휘도의 저하와 baking 열화, 시간 경과에 따른 열화의 정도가 문제시 되고 있어 이의 개선을 위한 다각적인 검토가 이루어지고 있다. 예를 들면, BaMgAl<sub>10</sub>P<sub>17</sub>:Eu의 Ba를 Eu와 Sr로 치환하는 것에 의해 시간경과에 따른 발광 강도 유지율이 향상된 결과가 보고되었다. 청색, 녹색, 적색 형광체 발광정도 비교시 동일 방전에서 발생하는 가시광선 중 청색이 가장 취약하므로 이의 극복을 위한 다각적이 노력이 행해지고 있다.

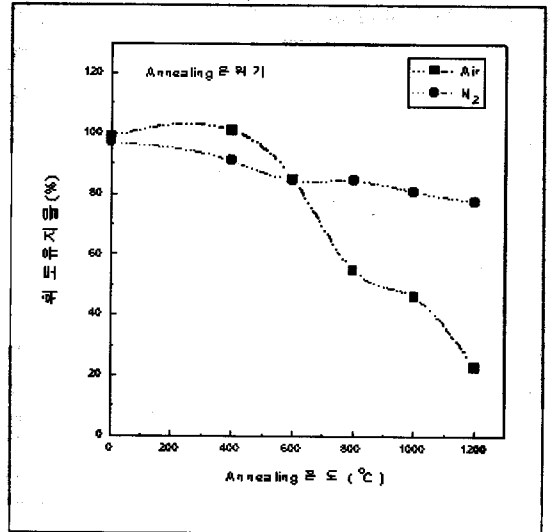


그림 5. BaMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>:Eu 형광체의 질소, 공기 중에서의 어닐링 후의 휘도 유지율

### 2.3.2 녹색 형광체

현재 시판되는 녹색형광물질은 3~5종류가 있는데, 구성 원소와 조성에 따라서 휘도와 색 순도가 다른 특성을 갖게 된다. 예를 들어 Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Mn형광체의 경우 Mn농도를 올리면 잔광은 짧게 되고 휘도는 저하된다. (Ba, Sr, Mg)O · αAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Mn의 경우 색 순도가 대단히 양호하며 산, 알칼리에 대해서 강하다. 이 형광체는, (1-a)(0.82BaO · 6Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) · a(BaMg<sub>1-b</sub>Mn<sub>b</sub>Al<sub>10</sub>O<sub>17</sub>)이라는 조성에서 출발하였는데 식 좌측의 Ba-poor Aluminate와 우측의 Mn에서 일부 치환된 BAM 고용체와 이 고용체의 Ba를 Sr 치환하는 과정을 거쳐 개발되었다. BAM의 고용비가 높은 경우 색순도가 높고 휘도도 높아짐이 연구를 통해 입증되면서 실용화가 추진되었다.

형광체 구성 물질중 Mn이 2가로 부착활성되어 있는 녹색형광체는 산화에 의해 가수가 변화하기 때문에 baking열화가 일어날 수 있으며 잔광의 길이가 문제시 되고 있다. Mn<sup>2+</sup>부착 활성의 형광체에서는 개선 한계에 봉착하여 Tb<sup>3+</sup>와 Eu<sup>2+</sup>부착활성 형광체에 대한 연구개발이 활발히 진행되고 있다.

### 2.3.3 적색 형광체

실용화되고 있는 형광체들중 (Y, Gd, Eu)BO<sub>3</sub>는 휘도가 높은 반면 색순도가 낮다. (Y, Eu)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 (Y, Gd, Eu)BO<sub>3</sub>에 비해 휘도는 다소 낮으나 색 순도는 양호한 특성을 보인다. (Y, Gd, Eu)BO<sub>3</sub>의 색 순도의 악화는 PDP의 실제 구동에서 문제를 야기시킨다. 발광색은 조성에 의해서 결정되기 때문에 다른 결정계의 형광체에 대해서 (Y, Gd, Eu)BO<sub>3</sub>와 동등한 휘도 및 개선된 열화 특성을 부여하기 위한 연구가 활발히 행해지고 있다. Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu의 결정계를 변화시켜 색 순도를 올리고, 입자형상을 완전 구형으로 하여 도포 면에서의 휘도를 올리는 연구도 행해지고 있으며 색 순도가 양호한 것으로 알려져 있는 Y(VPO)<sub>4</sub>:Eu형광체도 주목되고 있다. 또한, 아연을 함유하는 산소산 염적색 형광체의 여기 효율이 진공 자외선 영역에서도 저하하지 않는다는 연구보고도 있다.

현재, 청색, 녹색, 적색 공통적으로 PDP에서의 형광체 도포는 스크린인쇄법이 주류를 이루고 있는데, 스크린인쇄에서는 형광체의 입자 지름이 작을수록 깨끗한 도포면을 얻기 쉽다. 또한, PDP의 고정밀 미세화를 위해서도 형광체 입자 지름은 작은 것이 바람직하다. 한편, 형광체 입자가 작을수록 제작에는 용이하지만 형광체 휘도가 저하됨을 주의하여야 하므로, 가능한 휘도를 저하시키지 않는 범위내에서 입자 지름을 작게 하는 것이 바람직하다. 또한, PDP의 고정밀 미세화에 따라서 스크린인쇄 이외의 matching법 등의 대체로운 도포방법의 검토가 요구되고 있다. 그리고 CRT에서 행해지고 있는 것처럼 형광체의 회수, 재생을 고려할 필요도 있다. 형광체의 기초적인 연구로서는, 형광체의 양자 효율을 증대시키는 방법에 대해 연구와 휘도를 비약적으로 향상시키는 방법으로서 양자 효율을 1이상으로 하는 cascade형광체의 검토도 이루어지고 있다. PDP용 형광체의 실제 의미에서의 실용화, 양산화가 시작된 것은 바로 최근의 일이다. 여러 가지 면

에서의 해결해야 할 문제와 연구개발을 통해 개선하여할 많은 여지가 남아있다.

### 2.4 보호층 재료(Protection Layer Materials)

AC형 PDP에서는 이온의 스퍼터링으로 인한 유전층의 파괴를 막기 위해 보호층을 채용하여야 하는데, 현재까지의 연구결과 MgO막이 최적인 것으로 알려져 있으며 약 5000Å 두께로 증착시킨다. 이 보호층은 플라즈마에 직접 노출되는 부분이므로 보호층의 특성이 PDP패널의 최종 품질에 직접적인 영향을 미치게 된다. 보호층재료의 주요 특성으로서는 이차전자 방출 특성과 재료의안정성 두 가지 요소이다. 이 두 가지 특성은 방전특성 및 가속 aging 특성의 평가를 통해 간접적으로 측정할 수 있다.

MgO 보호막의 증착은 주로 진공증착공정에 의해 이루어지고 있는데, 일부 연구자들은 스퍼터링, 이온플레이팅, 이온빔 증착법 등의 다른 공정들을 개발하였다. 이온플레이팅법은 성막 재료를 이온화하기 때문에 치밀한 막을 얻을 수 있다는 특징이 있으며, 스퍼터링법은 Mg 타겟을 이용해 산소 분위기에서 반응시켜 MgO를 성막하는 방법으로써, 스퍼터율이 진공증착법에 비해 1/5~1/10로 낮아서 생산성을 고려한다면 실제 PDP 제조공정에 채용되기에 어려움이 있다.

보호막으로 사용되는 MgO막은, ①내sputter성 우수, ②높은 2차 전자 방출계수, ③방전개시 전압 저하, ④높은 투명성 등의 특성을 가지고 있어 PDP의 보호막으로서 적합한 재료로 평가되고 있다. 그러나 흡습성이 높아 PDP패널의 aging 처리시 탈가스 등으로 인해 PDP 성능저하 등의 불안정한 특성이 있어, 막제작시 및 막제작 후의 관리가 중요하다. 또한, 진공증착법에서는 증착원으로부터의 안정적인 막형성을 확보하기 위해, 10<sup>-4</sup>Pa이하의 높은 진공도가 요구된다. 한편 MgO층은 보호층으로서 상기와 같은 우수한 특성들을 보유하고 있기는 하지만 147nm의 UV



표 4. 격벽 제조에 있어서 각 공정별 특징과 페이스트 요구특성

|          | 주요특징   | 페이스트 요구조건   |
|----------|--|---|
| 인쇄법      | <ul style="list-style-type: none"> <li>- 페이스트 수율이 높고</li> <li>- 알칼리 공정이 없으나</li> <li>- 고정밀 미세화에 부적합.</li> </ul>                  | <ul style="list-style-type: none"> <li>- 파인 패턴 인쇄성</li> <li>- 각 층별 페이스트의 설계가 요구됨</li> </ul>   |
| 샌드 블라스트법 | <ul style="list-style-type: none"> <li>- 초후막의 형성이 가능하지만,</li> <li>- 대량의 폐기물 발생 및 청정화 문제가 있음.</li> </ul>                          | <ul style="list-style-type: none"> <li>- 고질삭성,</li> <li>- 내알칼리성,</li> <li>- 마스크재료와의 적합성(밀착성),</li> <li>- 기판과의 밀착성이 요구됨</li> </ul>                 |
| 매립법      | <ul style="list-style-type: none"> <li>- 초 고정밀 미세화·대면적화에 적합하나,</li> <li>- 유독성 알칼리 공정이 필요하며,</li> <li>- 소성온도 저온화가 곤란함.</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>- 유동성,</li> <li>- 내알칼리성,</li> <li>- 내박리성(강도),</li> <li>- 기판과의 밀착성,</li> <li>- 드라이 필름과의 적합성이 요구됨</li> </ul> |
| 감광법      | <ul style="list-style-type: none"> <li>- 고정밀 미세화에 적합하나,</li> <li>- 대량의 폐기물 발생과</li> <li>- 프리트 설계상 많은 제약이 있음.</li> </ul>          | <ul style="list-style-type: none"> <li>- 경화심도,</li> <li>- 적층시의 광특성,</li> <li>- 내알칼리성,</li> <li>- 내현상성 요구됨</li> </ul>                              |

를 흡수해 버리는 광학적 특성을 가지고 있어 형광체에 전달되는 UV양을 감소시켜 형광체 발광 효율을 감소시키는 단점을 지닌다.

실제의 생산공정에서는 in-line MgO 성막장치를 채용함에 따라 아래와 같은 사항들이 고려되어야 할 것이다. 우선 처리가능 유리기판의 최대 크기는 당면한 시장요구인 900×1,350mm수준일 것, 기판 이송 속도, 가열, 냉각 성능, 성막속도 등의 평형을 고려하여 표준 공정시간은 수분이 내일 것 등이다. 그리고 유리기판의 반송시에 MgO의 막질을 열화 시키는 CO<sub>2</sub>와 H<sub>2</sub>O성분이 tray표면에 퇴적한 MgO막에 삽입되어 증착실로 들어가지 않도록 고안되어야 할 것이다.

또한 증착장치의 경우 진공의 관리가 극히 중요하며 항상 10<sup>-5</sup>Pa 수준을 유지할 필요가 있다. 특히 MgO 성막의 경우 전술한 것처럼, 흡습성이 높은 막이기 때문에 외부 기체와 접촉하면 대부분의 대기 성분을 쉽게 흡수하게 된다. 이렇게 흡착된 가스들은 MgO와 반응하여 다른 화합물을 형성하며 PDP를 사용함에 따라 서서히 분

해되어 방전가스의 오염원으로 작용할 수 있다. 따라서 향후 MgO막막을 대체할 수 있는 차세대 보호층 재료 개발이 시급히 요구되고 있으며, 이를 위한 후보재료는 플라즈마에 의해 침식되지 않는 우수한 내플라즈마성과 높은 2차전자 방출 계수를 지니면서 외부환경에 안정한 특성을 가져야 할 것이다.

## 2.5 격벽 (Barrier Rib)

PDP에서의 격벽은 형광체도포면, 전면판과 배면판과의 거리 균일성을 확보하는 기능을 가지면서 화소를 위한 방전공간을 제공한다. 격벽형성에 사용되는 유리 페이스트(또는 frit)에 따라 요구되는 특성이 달라지므로 각 공정에 부합되도록 설계되어야 한다. 격벽은 다양한 방법에 의해 형성가능하며, 현재 이용되는 대표적 공정과 각 공정별 특징 및 페이스트의 요구특성을 표 4에 나타내었다. 막두께가 10~20 $\mu$ m정도의 경우는 감광법이 가장 적당한 공정이지만 격벽의 경우

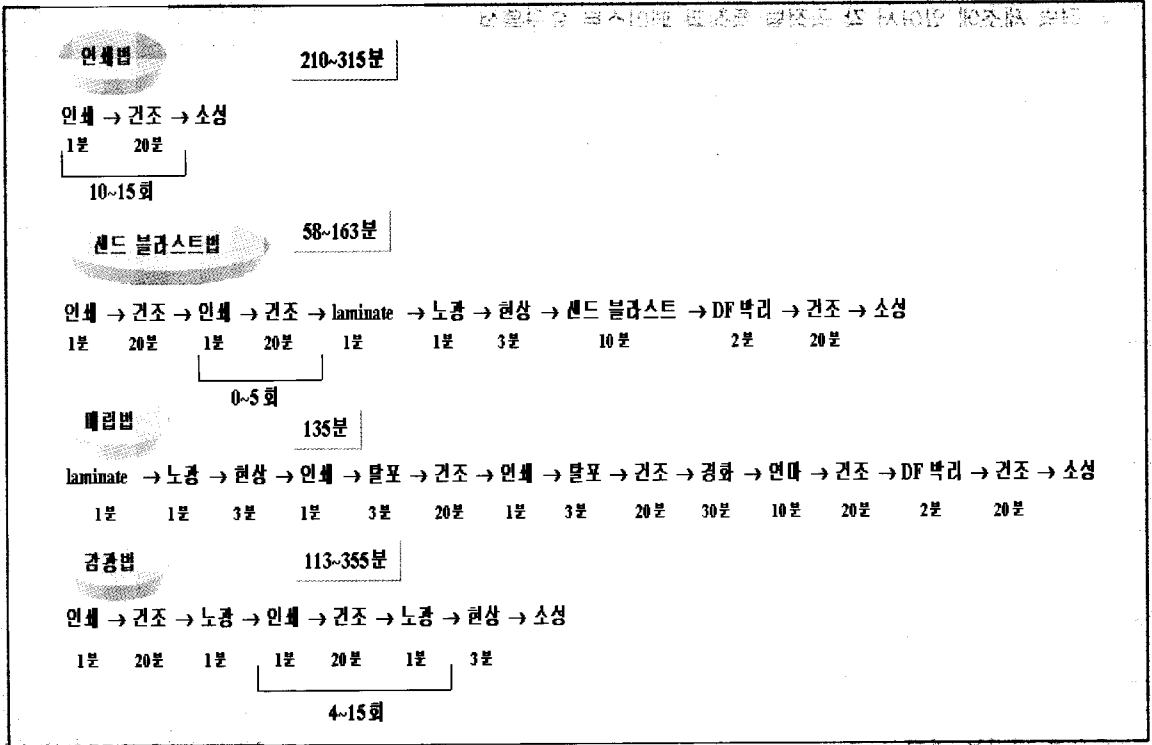


그림 6. 벽돌 제조를 위한 각 공정별 공정 구성 및 시간

100~150 $\mu$ m의 초후막이 요구되기 때문에 샌드 블라스트법과 감광법이 적당하다.

페이스트는 무기재료와 유기재료의 혼합물로써 무기재료로서는 저융점 프리트, 금속산화물계 착색안료, 골재 등의 세라믹분말이다. 이중 저융점 프리트는 아연계, 비스무스계 등으로서 특유의 온도특성을 가지는데, 전후의 소성공정을 고려하면서 벽돌을 소성하는 온도에 적합한 연화점( $S_p$ : 프리트의 점도가 107.5ps에 달하는 온도)을 가져야 한다. 일반적으로  $S_p$ 는 소성온도보다 10~30 $^{\circ}$ C 낮은 경우가 많다. 또한 프리트를 구성하는 성분에 따라서는 알칼리와 물에 용해되지 않는 경우가 있다. 이 때문에 그림 6의 공정에 나타난 것처럼 인쇄법이외의 공정에서는 알칼리 및 물과의 반응 공정이 있기 때문에 온도와 열팽창계수 등이 희망 온도특성을 유지하면서 내알칼리성을 가진 프리트를 개발하는 것이 필요하다. 그리고 벽돌의 색조는 흑색 또는

성을 설계할 때 각 물질들과의 반응성이 억제되도록 하여야 하며 표면처리를 실시하는 등의 대책이 필요하다. 더욱이 이들 유기재료는 격벽형성시의 소성공정의 바인더를 제거함으로써 최종적인 격벽내에는 어떠한 잔류물도 없게 된다. 이용하는 프리트에 따라서는 소성 후에 유기잔류물의 혼입을 적극 억제하기 위해 천이점( $T_g$ : 프리트의 점도가 1013ps에 달하는 온도)을 유기분의 소결 종료 온도 이하로 설계할 수 없다는 제약이 있다. 이것은 열가소성수지를 이용하는 인쇄법, 샌드 블라스트법에 비해 열경화성 수지를 이용하는 매립법, 감광법에서는 소성온도를 낮게 할 수 없다는 근본적 결함이 있음을 의미한다. 그러나 실제로는 후공정에서의 소성온도 및 격벽 소성온도(550℃전후)가 높으므로 실용상의 문제는 없다.

이들 페이스트를 이용한 격벽 형성법 중, 현재 제작되고 있는 40인치VGA의 격벽에 있어서는 인쇄법 또는 샌드 블라스트법이 채용되고 있다. 향후 패널의 대형화, 고정밀미세화가 진행됨에 따라 어떠한 공정이 최적 적용가능할 것인지에 대한 예측은 쉽지 않다. 향후의 양산공정으로 채용되기 위해서는 양산시에 대응하는 작업성, 수율, 코스트 저감성을 가지면서 고정밀 미세 패턴 제조에 잘 대응하여야 할 것이다.

### 3. PDP용 핵심재료 개발 기술을 위한 과제

지금까지 각 PDP용 핵심재료 및 이의 기술현황에 대해 개괄적인 소개를 하였다. 앞서 언급한 바와 같이 PDP는 차세대 고선명 벽걸이 텔레비전(HDTV) 및 TV-PC 기능이 복합화된 멀티미디어용 표시장치로서 2000년대 평판 표시 시장을 주도할 가장 유력한 표시장치로 부상하고 있다. 이러한 배경으로 시장 선점을 위한 투자가 활발히 진행되고 있으며, 국내의 경우 LG전자, 삼성SDI, 오리온전기 등 국내 디스플레이 업체들

은 올해말 또는 내년초 양산을 목표로 최근 공장을 신설하고 설비 확충에 적극 나서고 있다. 그러나 아직 PDP기술은 해결하여야 할 많은 문제들을 안고 있는데, PDP제조단가 저감, 휘도와 효율의 개선 및 PDP용 생산 공정기술의 개발 등이다. 이의 해결을 위해서는 전극구조 및 방전 가스의 최적화, 효율적인 방전 기구 채용, 자외선 발광 기구에 대한 명확한 이해 등을 통해 PDP방전환경 최적화를 선행하여야 한다. 이러한 제반 문제들은 단순히 기구학적인 문제에만 국한된 것이 아니라 기판 유리, MgO 보호층, 전극 재료 및 형광체 등의 PDP 핵심재료 개발 기술과 밀접한 상호 연관관계에 있다. 예를 들어 PDP는 전력 소모량과 사용층의 발열문제 해결을 위해서 고전압 구동 IC나 격벽층을 만들 때 사용되는 이산화납 유리와 같이 이를 견딜 수 있는 특수한 부품과 소재가 필요하다. 즉, PDP 생산장치 기술이 진일보하여 어느 정도 수준에 도달한다 하더라도 PDP 핵심소재 개발 원천기술 확보가 없다면 국제시장에서의 경쟁력 우위를 차지하기는 불가능할 것이다.

따라서 초보적 기술수준에 있는 국내 PDP 생산업계의 당면과제로써 PDP용 핵심소재의 전량 수입 문제 해결을 위한 노력은 필수적이라 하겠다. 이러한 노력은 생산업체 단독의 연구력 투입에 그칠 것이 아니라, 산학연 상호협조체제의 연구시스템을 구축 활용함으로써 연구효율을 극대화하여야 할 것이다.

### 참 고 문 헌

- [1] 최은하, 조광섭, 'PDP플라스마', 물리학회지 제 7권, 9호, 1998.
- [2] 이충훈, 'Display 산업(3)', 물리학회지 제 8권, 9호, 1999.
- [3] 이운희, 정인재, 오명환, '고화질 평판 표시장치기술', 전기학회지, 38권 10호, 1989.
- 박원택 최기섭, 'PDP 개발 동향', 전기학

회지, 38권 10호, 1989.

[4] 신동기, 'PDP 기술동향', 전자공학회지 제 22권, 제3호, 1995.

[5] 박명호, 'Plasma Display Panel(PDP)', 전자공학회지 제 24권, 12호, 1997.

[6] 일본 특허 공개 평8-165138, 1995.

[7] H. Uchiike et al., Display Device 95, pp.32-37, 1995.

[8] 제4회 산학연 PDP 기술교류회 초록집, 한국 디스플레이연구조합. PDP 거점연구단, 1999.

[9] "量産化進む PDPの製造技術課題", 電子材料, 1997年 12月.