

플라즈마 디스플레이 패널의 격벽 형성의 에칭 메커니즘

정유진 , 전재삼 , 성우경 , 김형순

* 인하대학교 신소재공학부

초록

To produce fine structure with uniform surface of barrier ribs in PDP, acid etching process has been used in manufacture process. It is necessary to understand the mechanism of etching, particularly on the interface of ceramic fillers and matrix glass. We investigated the effect of ceramic fillers (ZnO, Al₂O₃) on the microstructure of borate glass system to find an etching mechanism of barrier ribs. The barrier ribs was etched with a several steps, dissolving a small amount of residual glass, taking out alumina fillers, and removing a cluster type of ZnO fillers and glass matrix.

1. 서론

플라즈마 디스플레이 패널(PDP) 후면판의 구성부품인 격벽(barrier rib)은 플라즈마 방전공간을 제공하고, 형광체의 도포면적을 제공하며, 화소(red, green, blue)를 결정함과 동시에 화소간의 혼색(cross talk)을 방지하여 색순도를 높이며, 상판을 지지하는 중요한 역할을 하고 있다. 이런 이유로 격벽에 요구되는 물성은 까다롭고 형상의 정밀도가 요구되며, PDP의 발광 효율 및 표시장치의 생산성을 크게 좌우하는 요인이 되고 있다. 격벽에 대한 연구는 고화질을 위한 미세 패턴 형성을 위한 공정기술과 저온소결이 가능한 Pb-free 측면에서 활발한 연구가 진행되고 있는데, 공정측면에서 접근하여 형상 및 조성 등이 동시에 고려되고 있는 상황이다.^{2),4)}

격벽의 형성공정으로는 스크린인쇄법(screen printing), 샌드블라스트 법(sand blasting), 에칭(etching), 감광성(photo resist), 몰딩(molding) 법을 들 수 있으며 감광성과 몰딩법은 연구 중이다.²⁾ 초기에는 샌드블라스트 법과 스크린인쇄법을 많이 사용하였으나, 샌드블라스트 법의 경우 샌드의 회수문제와 샌드의 충격에 의한 격벽 손상의 단점을 갖고 있고, 스크린인쇄법은 복잡한 공정과 고정세화를 위한 미세화가 힘들다는 단점이 있어 현재는 산을 이용한 화학적 에칭법을 채용하는 경우가 많다. 에칭법은 다양한 구조의 격벽을 형성 할 수 있고 고정세와 대면적화에 적합한 장점을 지닌 공법으로 평가 받고 있다.^{1),4)} 그러나 이 공법에 대하여 에칭 후 계면, 필러와 모유리의 상관관계 등에 대한 연구가 미비한 상태이다.

본 연구에서는 세라믹 필러와 유리 복합체에 화학적 산 에칭을 실시하여 복합체의 에칭 메커니즘을 고찰하였다. 복합체는 Pb-free 조성계로 BaO-ZnO-B₂O₃ 계에 필러(Al₂O₃, ZnO)를 첨가하여 제조하였으며, 에칭반응이 진행되는 시간에 따라 유리와 필러의 계면 변화와 산 에칭 특성을 평가하였다.

2. 실험 방법

유리조성물을 제조하기 위하여 봉산염계 조성을 순도 높은 분말을 이용하여 제조하였으며, 균질한 시료의 혼합을 위하여 12시간 동안 볼 밀링을 행하였다. 혼합된 분말은 1100~1300℃에서 1~3시간 동안 알루미나 도가니를 이용하여 전기로에서 용융하였다. 용융 후 quenching roll을 이용하여 리본형태의 컬릿을 제조하였다. 제조된 컬릿은 마노유발에서 조분쇄 한 후 균일한 입자크기를 갖는 유리분말 제조를 위해 planetary mono mill을 이용하여 분쇄 과정을 거친 후 미분의 유리분말을 제조하였다. 제조된 유리분말은 ZnO와 Al₂O₃ 필러와 균질한 혼합을 위해 볼 밀링을 수행하였다. 제조된 혼합물은 일축 성형기를 사용하여 2ton의 압력으로 유지시간 2min으로 성형하였다. 전기로를 사용하여 580℃에서 30분간 성형체를 소성 하였으며, 소성체는 분말 X-선 회절 분석기 (XRD, Rigaku)를 이용하여 소성체의 결정상 분석을 하였다.

산업체에서 격벽 형성시 사용하는 에칭법은 노즐 분사방식으로 압력, 시간, 온도 등의 변수를 제어하여 진행된다(그림 1). 실험을 위하여 침지 방식의 에칭법을 이용하여 시간에 따른 에칭 특성을 분석 하였다. 시편준비는 표면을 연마하여 균질한 표면조도를 갖도록 하였다. 연마한 소성체는 에칭 특성을 관찰하기 위하여 에칭시험기에서 중탕방식으로 수행 하였으며, 용출조건은 약 50℃의 증류수에서 테플론(teflon) 비커에 0.3wt%의 질산(HNO₃) 수용액을 사용하여 용출실험을 하였다. 이 때 소결체 표면을 전계방사형 주사현미경 (FE-SEM, JSM-6700F)을 이용하여 소성 후 필러와 모유리의 계면반응을 관찰하였다.

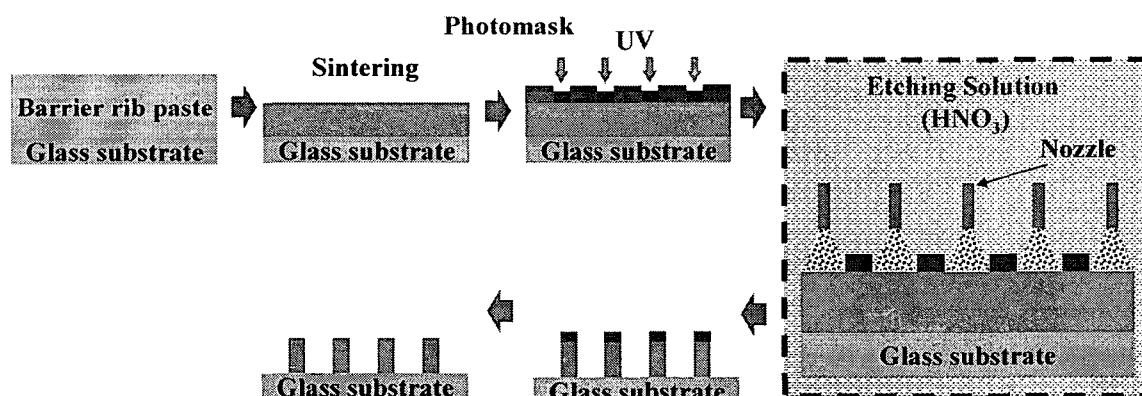


그림 1. 에칭(etching)법을 이용한 격벽 형성 공정

3. 실험결과 및 고찰

필러와 유리의 복합체에서 소성 후 결정상이 모유리와 필러 주위에서 각각 나타났다 (그림 2) 모유리와 필러(ZnO)가 반응하여 생성된 C1(밝은 회색)이라는 결정상이 ZnO(흰색) 필러 주변에서 성장하는 것이 보인다. 잔류유리 영역으로 추정되는 부분에서는 결정상인 C2(짙은 회색)는 침상조직으로 생성되었다. 그림 2의 결정상을 찾기 위해 XRD 분석을 하였다 (그림 3). 모유리의 비정질상(그림 3a)과 필러를 혼합하였을 때는 결정상으로 필러(Al₂O₃, ZnO)만 나타났다 (그림 3b). 그러나 소성체에서는 새로운 BaZn₂(PO₄)₂ 과 미지의 상이 생겨났는데, 이 중 BaZn₂(PO₄)₂ 상은 그림 2의 C1에 상응하며 미지상은 C2(짙은 회색)로 추정된다. 또한 필러로 첨가한 소량의 Al₂O₃는 모유리와 반응하지 않은 상태로 XRD 결과에 나타났다(그림 3c).

그림 5에 나타난 에칭된 소결체의 표면을 소결체(그림 2)와 비교하였다. 에칭이 진행될수록 Al_2O_3 필러가 빠져나가(그림 5.a,b) 기공을 형성하고, 모유리와 결정상 C2가 용출되면서, 결정상 C1이 구상형태로 나타났다 (그림 5.a,c,e) 에칭 시간이 길어질수록 결정상 C1이 떨어져나가고 (그림 5.b,d,f), 이런 현상은 에칭 시간이 진행되면서 반복되는 것으로 보인다(그림 4). 즉, 격벽이 에칭되는 현상은 유리질 부분에서 에칭과 함께 ZnO 필러와 유리가 반응하여 생성된 결정상이 용출되어 필러 주위가 떨어져 나오는 것으로 보인다.

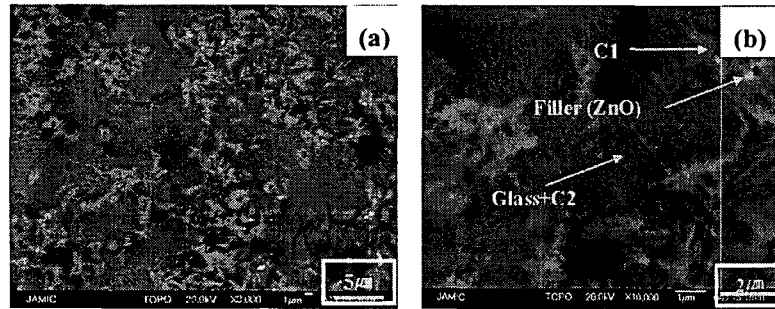


그림 2. 소결체의 주사전자현미경(FE-SEM) 이미지; 580°C for 30min ; a)3,000 배, b)10,000 배

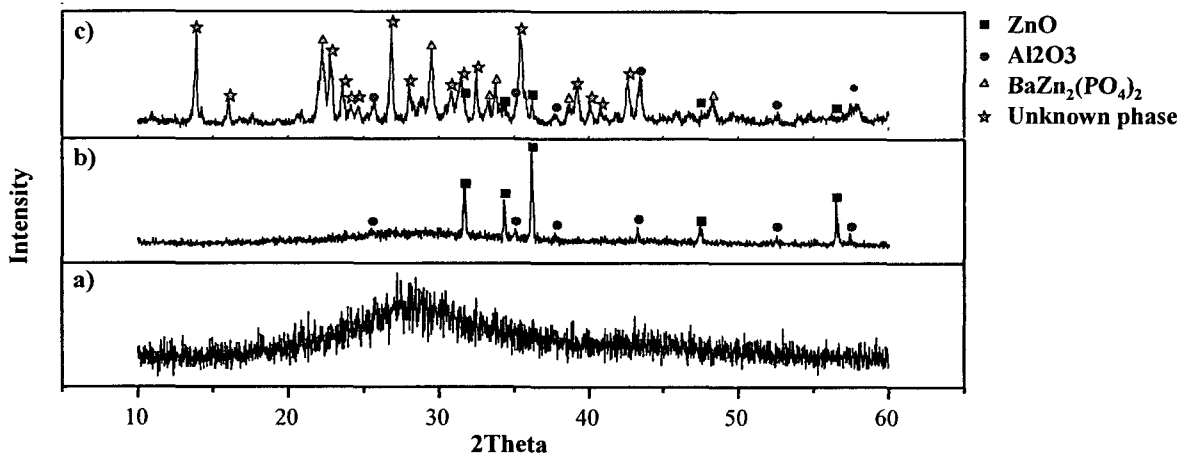


그림 3. 소결체의 X-선 회절 패턴 a)모유리 b)모유리와 필러 혼합체 c) 소결된 복합체(580°C)

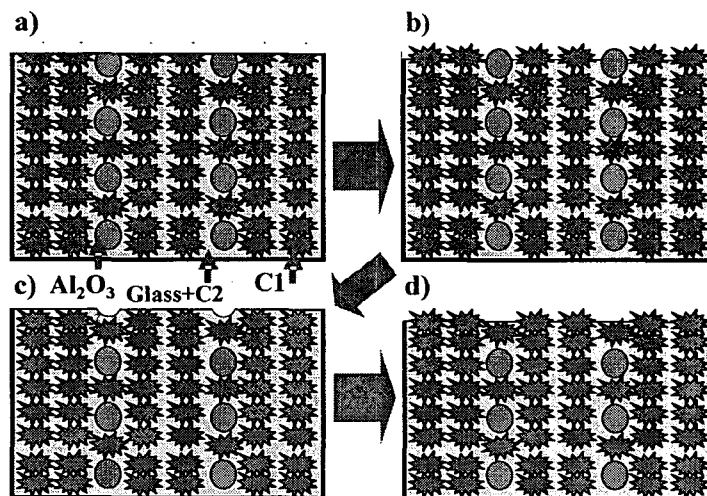


그림 4. 세라믹 복합체의 시간 변화에 따른 에칭 현상 모식도: (a) 에칭전 (b) 에칭시작 후 표면에서 잔류유리부분 용출 (c) 알루미나 빠져나감, (d) 표면에서 알루미나 빠진 자리 용출됨

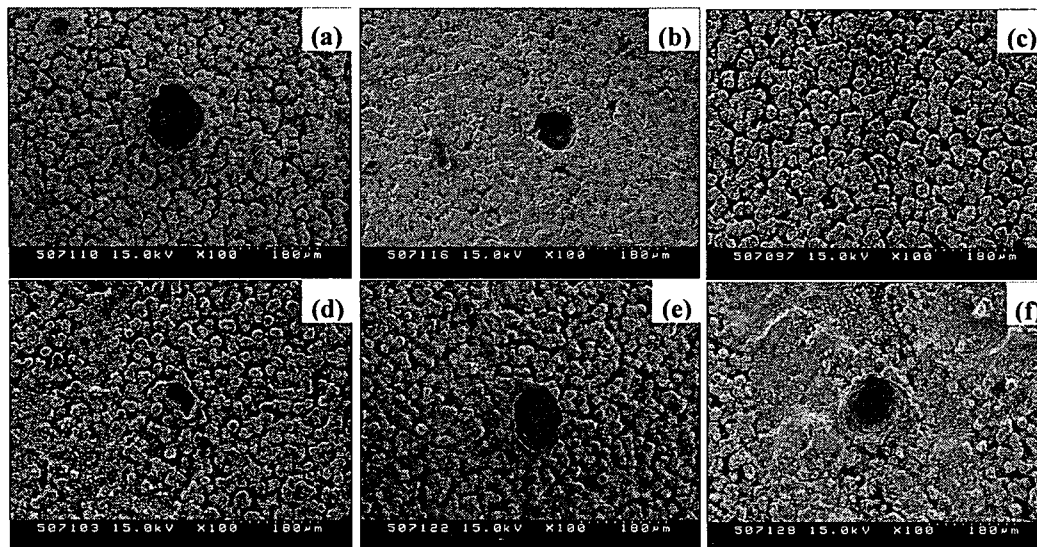


그림 5. 에칭시간에 따른 소결체의 주사전자현미경(SEM) 이미지; 50℃항온조건 0.3wt% 질산(HNO₃) 용액에서 각각 a)10 b)20 c)30 d)40 e)50 그리고 f)60min

4. 결론

격벽 형성을 위한 에칭 메커니즘 실험으로 세라믹 복합체에서의 필러(ZnO, Al₂O₃)의 영향에 대해 알 수 있었다. 모유리와 필러(ZnO)가 반응하여 결정상을 발생하지만, Al₂O₃와는 반응하지 않는다. 에칭현상을 통해 소결체의 모유리와 잔류유리 영역에 형성된 결정상은 용출되지만, Al₂O₃와 필러(ZnO)와 반응한 결정상 (BaZn₂(PO₄)₂)은 용출되지 않는 것으로 보인다. 일차적으로 표면에는 에칭된 모유리와 결정상 (BaZn₂(PO₄)₂)이었으나, 모유리의 용출이 진행될수록 필러(Al₂O₃)와 형성된 결정상 (BaZn₂(PO₄)₂)은 떨어져 나갔다.

후기

본 연구는 산업자원부 차세대 성장동력 신기술 개발산업지원으로 수행되었으며, 연구비 지원에 감사합니다.

참고문헌

- [1] E. Metwalli, C.G. Pantano, "Reactive ion etching of glasses" Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B 207 (2003) 21-27
- [2] 김용석, "PDP 배면 패널용 격벽 제조 공정의 발전 전망", 한국정보디스플레이학회지, 2(6)pp,43, 2001
- [3] 전재삼, 차명룡, 김형순, "Relationship Between Coefficient of Thermal Expansion and Glass Transition Temperature in Phosphate Glasses", 한국세라믹학회지, 40(11), pp.1127, 2003.
- [4] 전재삼, 정유진, 김형순, "플라스마 디스플레이 패널의 격벽용 BaO-B₂O₃-ZnO-P₂O₅계의 HNO₃를 이용한 에칭 특성", 재료학회지, 16(4), pp.254, 2006.