

레이저빔에 의한 PDP 격벽 재료의 식각

Etching of the PDP barrier rib material using laser beam

안민영*, 이경철*, 이홍규*, 이상돈**, 이천*

(Min-Young Ahn*, Kyoung Cheol Lee*, Hong Kyu Lee*, Sang Don Lee**, Cheon Lee*)

Abstract

The paste on the glass for fabrication of the PDP(Plasma Display Panel) barrier rib was selectively etched using focused Ar⁺ laser($\lambda=514$ nm) and Nd:YAG($\lambda=532, 266$ nm) laser irradiation. The depth of the etched grooves increases with increasing a laser fluence and decreasing a laser beam scan speed. Using second harmonic of Nd:YAG laser(532 nm), the etching threshold laser fluence was 6.5 mJ/cm² for the sample of PDP barrier rib. The thickness of 180 μ m of the sample on the glass was clearly removed without any damage on the glass substrate by fluence of 19.5 J/cm², beam scan speed of 20 μ m/s. In order to increase the etch rate of the barrier rib material, barrier rib samples heated by a resistive heater during laser irradiation. The heated sample has many defects and becomes to be fragile. This imperfection of the structure compared to the sample without heat treatment allows the effective etching by the focused laser beam. The etch rates were 65 μ m/s and 270 μ m/s at room temperature and 200 $^{\circ}$ C, respectively.

Key Words : PDP(Plasma Display Panel) barrier rib, Ar⁺ laser, Nd:YAG laser, laser etching, high etch rate

1. 서론

PDP(Plasma Display Panel)는 현재 차세대 대형 평판 디스플레이 소자로서 가장 많은 주목을 받고 있는 분야이다. PDP는 두 장의 유리기판 사이에서 He+Xe, 또는 Ne+Xe 가스의 방전에 의하여 147 nm의 자외선을 발생시키고, 이 자외선이 형광물질을 여기 시킨 후 형광물질의 전자가 여기상태에서 기저 상태로 되돌아 올 때의 에너지 차에 의해 발생하는 가시광선을 이용하여 화상을 나타낸다. 그림 1은 PDP 격벽 제조 공정의 개략적인 그림이다

[1]. 이는 기본적으로 전공정과 후공정으로 나누어진다. 전공정에서는 전면 유리기판과 배면 유리기판 각각에 필요한 기능을 박막 또는 후막으로 형성하고, 후공정에서는 양면기판을 밀봉하여 방전패널을 완성시킨다. 격벽의 형성은 전공정에 해당하며 패널의 비용, 화소간의 혼색(cross talking) 방지, 표시 소자의 분해능의 규정 등의 성능을 결정하는 중요한 요인이 된다. 이러한 격벽의 형성 방법으로는 스크린 인쇄법, 샌드블라스트법, 리프트오프법, 감광성 페이스트법 등이 제안되었으며, 실제 양산 공정으로는 스크린 인쇄법과 샌드블라스트법이 널리 이용되고 있다. 상기의 방법들을 통하여 PDP에 필요한 형상의 격벽을 제조하는 것이 가능하지만, 비용·처리시간·수율 등의 면에서 개선해야 할 점이 많다. 또한 새로운 제조 기술의 개발도 절실히 요구되고 있다. 최근에는 PDP소자의 투명 전극으로 사용되는 ITO(indium tin oxide)나[2],[3],[4] 식각 공정을 위한 PR(photoresist)을[2] 레이저 직접식각법

* : 인하대학교 전기공학과
(인천광역시 남구 용현동 253, Fax:032-863-5822
E mail : g1991147@inhavision.inha.ac.kr)

** : 원주대학교 전기공학과
2000년 4월 20일 접수, 2000년 5월 24일 심사완료

을 이용하여 패터닝한 연구가 발표되었으며, PDP 분야에서도 레이저의 응용 가능성이 점차 확대되고 있다. 본 연구에서는 레이저빔을 이용한 PDP 격벽의 가공법을 제시하고자 한다.

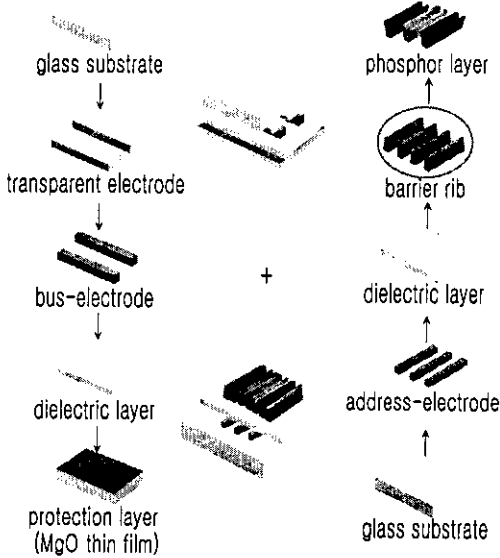


그림 1. PDP의 제조 공정.

Fig. 1. The process of the PDP.

2. 실험

본 연구에서는 1064 nm의 기본파의 펄스형(반복율 10 Hz)의 Q-switched Nd:YAG 레이저와 파장이 514 nm인 연속파형의 Ar⁺ 레이저를 사용하여 PDP 격벽을 직접 식각하였다. 식각 된 홈의 깊이, 넓이, 단면모양을 관찰하기 위하여 SEM (Scanning Electron Microscope)을 이용하였다.

2.1 실험장치

본 연구에서는 기본파가 1064 nm인 펄스형(반복율 10 Hz)의 Q-switched Nd:YAG 레이저를 고조파 발생기를 통하여 가시광 영역의 제 2고조파(532 nm)와 자외선 영역의 제 4고조파(266 nm)로 가변 시킨 빔과, 파장 514 nm의 연속파형의 Ar⁺ 레이저를 광원으로 사용하였다. 제 2고조파와 제 4고조파의 Nd:YAG 레이저는 각각 BK7과 fused silica로 제조된 초점거리 200 mm의 집속렌즈로 빔을 집속시켰으며, Ar⁺ 레이저는 NA(numerical aperture) 4.0, 배율

20인 현미경 대물 렌즈를 사용하여 빔을 집속시켰다. 이때 사용된 레이저의 사양은 표 1과 같다.

표 1. 레이저를 이용한 PDP 격벽 재료의 식각 실험에 사용된 레이저의 기본 사양.

Table 1. The specifications of lasers used in etching of the PDP barrier rib material.

| | Ar ⁺ laser | Nd:YAG laser | |
|----------------------|-----------------------|--------------|--------|
| Radiation wavelength | 514.5 nm | 532 nm | 266 nm |
| Max. output power | 4 W | 410 mJ | 100 mJ |
| Spot size | 1.8 μm | 35 μm | 70 μm |
| Pulse duration | - | 6 ns | |
| Max. repetition rate | - | 10 Hz | |

그림 2는 사용된 실험장치의 개략적인 그림이다. 레이저 가공기와 가공재료간의 구동방식은 크게 스테이지 형식과 빔 이동형식이 있으며, 전자는 빔의 안정성과 고정도화에 유리하고, 후자는 가공 재료의 대형화와 공정의 고속화에 유리하다. 본 연구에서는 스테이지 형식을 사용하였으며 집속 렌즈에 의해 집속된 빔의 위치에 x-y-z축으로 제어가 가능한 스테이지를 설치한 후, 그 위에 시료를 고정시키고 PC 제어를 통해 스테이지를 이동시키며 시료를 식각하였다.

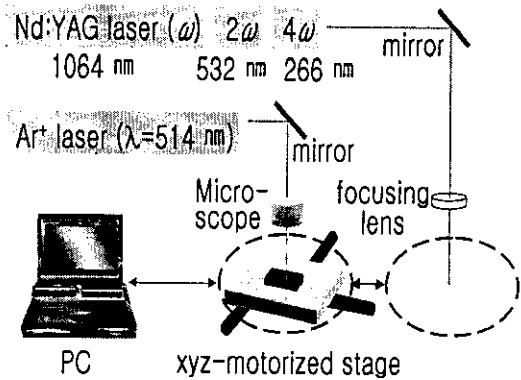


그림 2. 레이저 식각 장치의 개략도.

Fig. 2. The schematic diagram of the laser etching system.

2.2 시료

페이스트 형태의 격벽의 원료를 인쇄 기법 (screen printing)을 통하여 유리 기판 위에 13회 적층 한 후, 120 °C 이하에서 건조시킨 시료와, 그림 3과 같이 최고 565 °C까지 열처리하여 소성 시킨 두 가지 종류의 시료를 제조하였다. 이 때의 격벽 페이스트의 성분비는 표 2와 같다.

표 2. 레이저 직접 식각에 사용된 PDP 격벽 paste의 성분비.

Table 2. Product percentages of the PDP barrier rib paste used for laser-direct etching.

| | Product percentage |
|------------------|--------------------|
| Lead Compounds | 50 % |
| Aluminum Oxide | 27 % |
| Chrome Compounds | 5 % |
| E.T.C | 18 % |

그림 3은 일반적인 PDP 격벽의 열처리 공정의 시간에 따른 온도 곡선이다. 110 ~ 130 °C 사이에서 이루어지는 공정은 유기 용제의 제거를 위한 것이고, 320 ~ 340 °C에서 이루어지는 공정은 무기 용제의 제거를 위한 것이다. 그리고 기판의 유리천이온도가 550 °C 전후에서 형성되므로 페이스트상의 고형분과 기판과의 밀착을 위하여 560 °C 이상에서 열처리 공정을 거치게 된다.

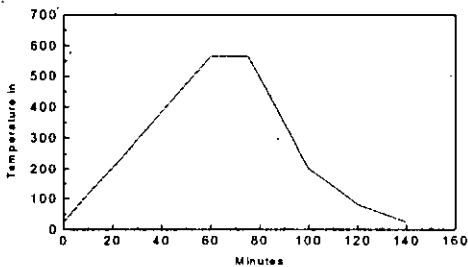


그림 3. PDP 격벽의 소성 공정의 시간에 따른 온도 곡선.

Fig. 3. The temperature profile as a function of the PDP barrier rib firing time.

3. 결과 및 토론

3.1. 레이저에 의한 PDP 격벽 재료의 식각

메커니즘

화학반응의 여기에는 진동여기와 전자여기가 있다. 전자는 열반응이며, 후자는 물질을 구성하는 화학결합에 작용하는 것이고, 이 여기 작용을 이용하면 물질을 구성하는 분자의 결합을 절단할 수 있다. 레이저광의 파장 면에서 화학결합으로 작용하지 않고 열 반응만을 이용하는 타입의 가공에는 비교적 파장이 긴 Nd:YAG 레이저의 기본파(1064 nm)나 제 2고조파(532 nm) 또는 Ar⁺ 레이저(514 nm)가, 화학결합으로 작용하는 가공에는 파장이 짧은 제 4고조파(266 nm)가 유효하다.[5],[6]

3.1.1 열적 프로세스

재료표면에 레이저 빔을 조사하면 그 일부는 흡수되어 열로 변화하며 이 열을 이용해서 재료를 가열하여 용융, 증발시키면 물질을 제거할 수 있다. 그림 4는 레이저에 의한 PDP 격벽 재료의 식각 메커니즘 중 열적 프로세스를 도시한 것이다.

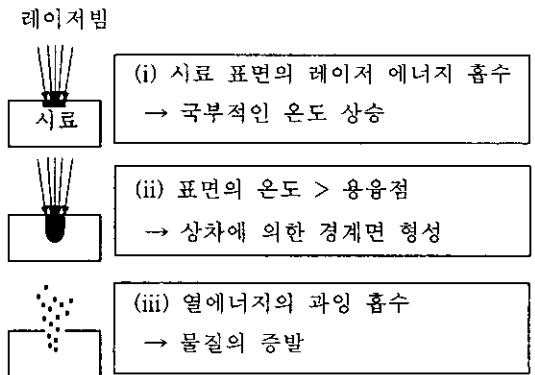


그림 4. 레이저에 의한 PDP 격벽 식각의 열적 메커니즘.

Fig. 4. The thermal mechanism in the laser etching of the PDP barrier rib material.

그림 4의 과정 (ii)에서 레이저빔의 초점이 어긋나거나 광학 장치의 불순물 등으로 인하여 광원으로 부터 시료에 충분한 에너지를 전달하지 못할 경우, 용융 되어 있던 액상부분이 완전히 기화되어 제거되지 못하고 다시 그 자리에서 퇴적되어 굳게 되

어 표면 잔해물을 형성하거나 재고상화 된다. 열적 프로세스에서 이러한 물질의 퇴적물을 없애기 위해서는 광학 장비의 청결함을 유지하고 정확한 초점을 맞춰야 한다. 그 밖에도 레이저빔을 재료제거의 열원으로 사용하고, 어시스트 가스의 힘을 병용하는 방법이 있다.[7],[8]

3.1.2. 광화학적 프로세스

그림 5는 레이저에 의한 격벽 재료의 식각 메커니즘 중 광화학적 프로세스를 설명한 것이다. 물질 고유의 결합 에너지 보다 큰 에너지 $E(eV) = \frac{1.24}{\lambda(\mu m)}$ (E : 광에너지, λ : 레이저 빔의 파장)에 해당하는 광에너지가 시료 표면에 흡수 되었을 경우 물질을 구성하고 있는 화학 결합을 절단 할 수 있다.

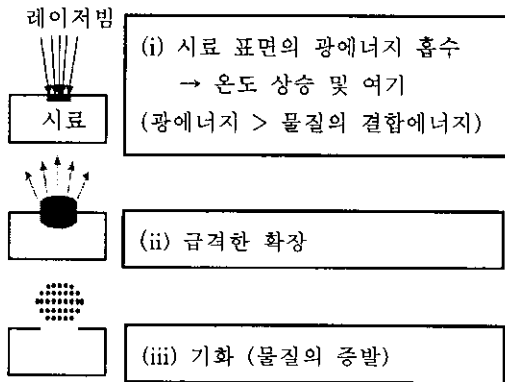


그림 5. 레이저에 의한 PDP 격벽 식각의 광화학적 메커니즘.

Fig. 5. The photochemical mechanism in the laser etching of the PDP barrier rib material.

이러한 광화학적 프로세스는 비교적 파장이 짧은 자외선 영역의 레이저빔에 의해서 이루어지며, 열적 프로세스에 비해 식각 부위에 퇴적물이 생기지 않는 장점이 있다.

3.2. Nd:YAG 레이저에 의한 PDP 격벽 재료의 식각

Nd:YAG 레이저의 제 2고조파 파장을 사용했을 경우의 PDP 격벽 재료의 식각 특성은 그림 6과 같이 건조시킨 시료가 완전히 소성 시킨 재료에 비해

식각율이 높았으며, 같은 시료에 대해서는 레이저의 fluence를 증가시킴에 따라 식각율이 증가하였다. 이와 같이 제 2고조파에 대해서는 laser fluence와 시료의 속성에 뚜렷한 의존성을 보였으나 제 4고조파 파장을 사용하였을 경우에는 격벽 재료의 식각율이 미소했으며, 레이저 fluence의 증가에 따른 격벽 재료의 식각의 경향성을 관측하기가 어려웠다. 이는 파장이 짧은 자외선 영역의 제 4고조파의 레이저빔이 시료 표면에 도달할 경우 가시광 영역의 빔에 비해 높은 광에너지를 가지고 있기 때문에 그림 5에서와 같은 광화학적 프로세스가 주로 일어나게 되고, 분자간의 결합을 절단시켜 재료를 제거하는 방법으로는 높은 식각율을 얻기가 어렵기 때문이라고 사료된다.

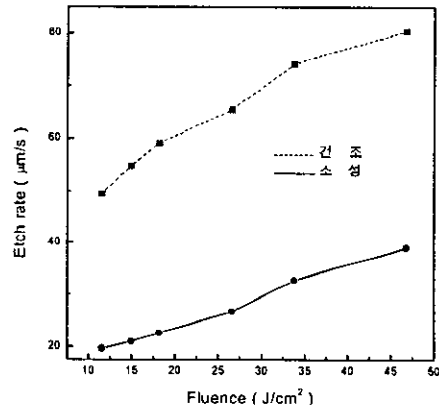


그림 6. Nd:YAG 레이저(532 nm)에 의한 PDP 격벽 시료의 레이저 fluence와 시료의 속성에 따른 식각율 (빔 주사속도=200 μm/s).

Fig. 6. The etch rate of the PDP barrier rib paste according to laser fluence and properties of the sample using Nd:YAG laser (532 nm, beam scan speed=200 μm/s).

그림 7은 Nd:YAG 레이저(532 nm)에 의해 식각된 PDP 격벽 재료의 단면을 나타내는 SEM 사진이다. 유리 기판 위에 약 180 μm 적층된 격벽 재료가 유리 기판의 손상 없이 식각 되었다. 이 때에 식각된 그루브의 모양은 가우시안 형태이며, 이는 레이저빔의 강도가 가우시안 형태를 가지고 있으며, 제 2고조파에 의한 PDP 격벽의 식각 메커니즘이 열적 프로세스를 따르고 있기 때문이다. 이 때에 식각된 그루브의 종횡비(aspect ratio)의 값이 2 이상이고, 이 값은 빔 주사속도가 작을수록 증가하였다.

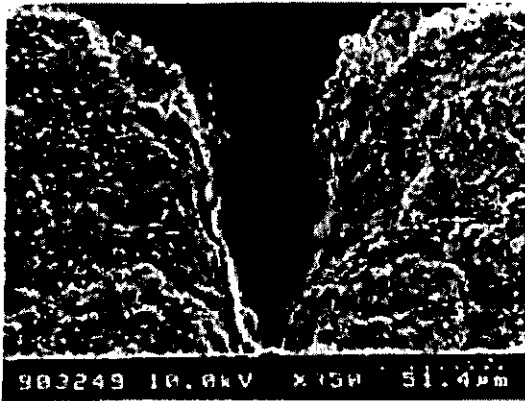


그림 7. Nd:YAG 레이저($\lambda = 532 \text{ nm}$)에 의한 PDP 격벽 시료의 식각된 단면의 주사전자현미경 사진 (건조시료, 레이저 fluence = 19.5 J/cm^2 , 빔 주사속도 = $20 \mu\text{m/s}$).

Fig. 7. A cross-sectional SEM image of PDP barrier rib etched by Nd:YAG laser (532 nm, dried sample, laser fluence = 19.5 J/cm^2 , scan speed = $20 \mu\text{m/s}$).

Nd:YAG 레이저의 사용된 파장과 시료의 속성에 따라, 식각이 시작될 때의 임계값들을 표 3에 나타내었다.

표 3. Nd:YAG 레이저에 의한 PDP 격벽 시료의 식각 임계값.

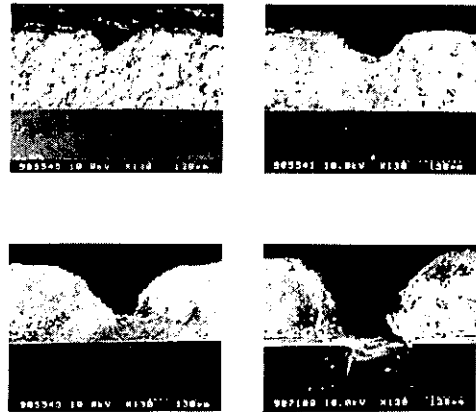
Table 3. The etching threshold value of PDP barrier rib sample by Nd:YAG laser.

| 파장 (nm) | Scann speed ($\mu\text{m/sec}$) | 시료 속성 | Threshold fluence |
|---------|-----------------------------------|-------|-----------------------|
| 532 | 200 | 건조 | 6.5 mJ/cm^2 |
| 266 | 200 | 건조 | 1.82 J/cm^2 |
| 266 | 200 | 소성 | 2.08 J/cm^2 |

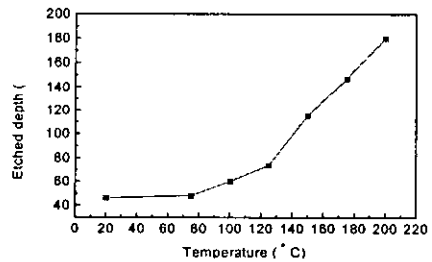
3.3. Nd:YAG 레이저에 의한 가열중인 PDP 격벽 재료의 식각

PDP 격벽 제조에 있어서 공정상의 작업 속도를 향상시키기 위해서는 식각율을 증가시킬 필요가 있다. 이를 위해 그림 2의 xyz 스테이지 위에 열저항형 히터를 장치하고 히터에 시료를 고정시킨 후 시료를 가열시키며 레이저빔을 조사시켰다. 그 결과 Nd:YAG 레이저(532 nm)의 fluence 97.5 J/cm^2 , 빔주

사속도 = $200 \mu\text{m/s}$ 의 조건에서, 시료의 온도가 약 $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서부터 식각 깊이가 현저하게 증가하였으며, $200 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 유리 기판의 경계면 까지 식각되었다. 그림 8(a)에 시료의 가열 온도에 따라 식각된 깊이를 나타내는 SEM 사진을, 그림 8(b)에 가열온도와 에칭깊이의 특성관계를 나타내었다.



(a)



(b)

그림 8.(a) 가열 온도에 따른 시료의 식각 깊이를 나타내는 단면 SEM 사진(Nd:YAG 레이저 532 nm, fluence 97.5 J/cm^2 , 빔주사속도 = $200 \mu\text{m/s}$). (b) 가열 온도와 시료의 식각 깊이의 관계.

Fig. 8.(a) Cross-sectional SEM images showing the etched depth as a function of heating temperature (Nd:YAG laser 532 nm, fluence 97.5 J/cm^2 , scan speed = $200 \mu\text{m/s}$). (b) The etched depth as a function of heating temperature.

그림 9는 가열중인 PDP 격벽의 레이저에 의한 식각을 향상의 원인을 설명한 것이다.[9] 왼쪽 그림이 상온에서의 식각이며, 오른쪽 그림이 가열중의

식각 과정이다. 시료의 가열에 의한 식각율 향상의 원인은 PDP 격벽의 소성공정과 밀접한 관련이 있다. PDP 격벽 페이스트는 고형분(■)과 유기(▲) 및 무기 용제(●)로 나눌 수 있으며, 소성공정은 앞서 설명했듯이 그림 3과 같다. 본 연구에서는 PDP 격벽 페이스트를 120 °C 이하에서 건조시킨 시료를 사용하였으며, 이 때에 잔존하고 있는 유기용제(▲)를 가열(상온 ~ 200 °C)에 의해 제거(0.7~1.0 mg의 무게 감소)하였다. 유기 용제가 제거된 자리에 빈공간과 왜곡이 형성되었으며, 이에 따라 적층된 격벽 내부에 많은 결함이 발생하였으며 가열중인 시료를 레이저빔을 이용하여 식각할 경우, 이러한 구조적인 불완전함 때문에 식각율이 향상되었다고 사료된다.

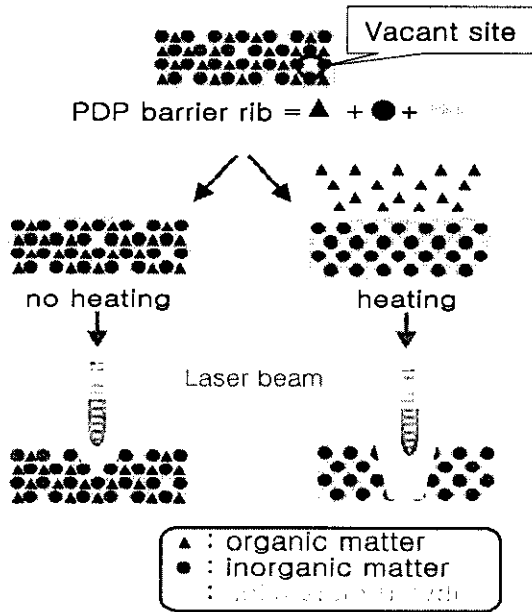
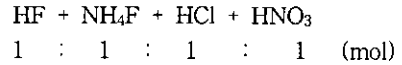


그림 9. 레이저에 의한 PDP 격벽 식각의 열 효과.
Fig. 9. The heating effect of the PDP barrier rib in laser etching.

3.4. 에칭용매에 의한 PDP 격벽 재료의 식각

PDP 격벽 재료의 식각율을 향상시키기 위한 또 하나의 방법으로 레이저빔의 조사 후에 에칭용매를 사용하여 식각하였다. 표 2에서 언급된 각각의 성분에 etchant에 해당하는 물질을 다음과 같이 1:1:1:1의 몰분율로 혼합하여 새로운 에칭용매를 만들어 사용하였다.



혼합된 에칭용매의 PDP 격벽 재료에 대한 식각율은 1.5 $\mu\text{m/s}$ 로써 매우 큰 값을 나타내었지만, 다음과 같은 문제점이 발생하였다. 첫째, 이 혼합 etchant는 등방성으로 시료를 식각하였다. 이에 따라 식각된 단면의 모양이 PDP 격벽의 형상으로 적합하지 못하다. 둘째, 본 연구에서 사용한 시료는 인쇄법을 이용하여 13회 적층하였기 때문에 적층면과 적층면 사이의 경계면이 비교적 빈틈이 많고 구조가 연약하다. 혼합 에칭용매가 이러한 경계면으로 침투하고 그 결과 PDP 격벽의 모양을 유지하지 못하고 함몰되었다.

위와 같은 문제점이 발생하여 레이저빔 조사 후에 에칭용매를 사용한 시료의 경우, 식각 깊이나 넓이 및 식각율에 대한 측정이 어려웠다.

3.5. Ar⁺ 레이저에 의한 PDP 격벽 재료의 식각

그림 10은 Ar⁺ 레이저 직접 패터닝에 의해 식각된 시료의 단면을 나타내는 SEM 사진이다. Ar⁺ 레이저 출력 밀도 32 MW/cm², 빔 주사속도 200 $\mu\text{m/s}$ 의 조건에서, 유리 기판 위에 약 180 μm 적층된 격벽 재료가 기판의 손상 없이 식각된 것을 나타낸다.



그림 10. Ar⁺ laser($\lambda = 514 \text{ nm}$)에 의한 PDP 격벽 시료의 식각된 단면의 주사전자현미경 사진 (건조시료, 레이저 출력 밀도 = 32 MW/cm², 빔 주사 속도 = 200 $\mu\text{m/s}$).

Fig. 10. A cross-sectional SEM image of PDP barrier rib sample etched by Ar⁺ laser(514 nm) (dried sample, laser power density=32 MW/cm², beam scan speed = 200 $\mu\text{m/s}$).

Ar⁺ 레이저를 이용하여 PDP 격벽 재료를 식각할 경우의 메커니즘은 열적인 프로세스이기 때문에 초점이 어긋나거나 레이저빔의 fluence가 부족할 경우에는 충분한 열에너지가 시료에 전달되지 못하게 되고, 비교적 에너지 강도가 약한 레이저빔의 가장자리 부분에서는 시료가 완전히 기화하지 못하고 액상에서 다시 퇴적하는 현상이 발생한다. 또한 현미경의 대물렌즈로 집속할 경우, 렌즈의 초점거리가 매우 짧기 때문에 레이저빔에 의해 기화된 물질이 대물렌즈의 표면에 증착될 가능성이 있다. 이러한 불순물은 입사되는 레이저빔을 흡수하여 에너지의 손실을 발생시키거나 대물렌즈의 손상을 일힌다. 따라서 대물렌즈의 청결을 유지하여야 하며, 이에 대한 대책으로는 레이저빔의 측면에서 어시스트 가스를 이용하여 물리적으로 기화물을 제거하는 방법도 유효할 것이다.

4. 결론

Nd:YAG 레이저($\lambda=266, 532$ nm, pulse)와 Ar⁺ 레이저($\lambda=514$ nm, CW)를 이용하여 대기 중에서 PDP 격벽 재료를 직접 식각한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

Nd:YAG 레이저를 사용할 경우, 제 4고조파(266 nm)보다는 제 2고조파(532 nm)의 빔을 사용하는 것이 본 연구에서 사용된 PDP 격벽 시료의 식각에 유리하였다. 건조된 시료에 대하여 레이저 fluence가 6.5 mJ/cm²일 때 식각이 시작되었으며, 19.5 J/cm²일 때 유리기판의 경계면 까지(격벽 두께 150 μ m) 식각 되었다. Nd:YAG laser(532 nm)를 사용하여 가열중인 시료를 식각 했을 때, 상온에서의 식각율(65 μ m/s)보다 가열 온도 200 $^{\circ}$ C에서의 시료의 식각율(270 μ m/s)이 약 4.2배 증가하였다. 그러나 레이저 조사후 격벽 재료에 대한 에칭용매를 사용하였을 경우에는 격벽 구조의 형성이 어려웠다.

Ar⁺ 레이저를 이용하여 PDP 격벽 재료를 식각한 경우 레이저 출력 밀도 32 MW/cm², 빔 주사속도 200 μ m/s에서 격벽 시료를 유리 기판의 경계면(180 μ m)까지 식각 할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 1999년도 정보통신부 정보통신 우수대학원 지원사업에 의거 1999년도 인하대학교 교수연구진흥비로 수행하였음.

참고문헌

- [1] Tetsuya Murakami, Hiroshi Suetsugu, "Development of high-brightness 42-inch Color Plasma Display", NEC Technical Journal, vol. 52, no. October 1999.
- [2] K.C. Lee, M.Y. Ahn, C. Lee, "Laser direct etching for a PDP cell using Nd:YAG laser", SPIE Meeting, vol. 3898, pp. 208-215, december 1999.
- [3] O. Yavas, M. Takai, "Effect of substrate absorption on the efficiency of laser patterning of indium tin oxide thin films", Journal of Applied Physics, vol. 85, no. 8, pp. 4207-4212, April 1999.
- [4] O. Yavas, M. Takai, "High-speed maskless laser patterning of indium tin oxide thin films", Applied Physics Letters, vol. 73, no. 18, pp. 1558-2560, November 1998.
- [5] Daniel J. Ehrlich, Jeffrey Y. Tsao, "Laser microfabrication", Academic press inc. pp. 363-371, 1989
- [6] Takeshi Kada, "Fabrication of refractive index distributions in polymer using a photochemical reaction", Journal of Applied Physics, vol. 87, no. 2 pp. 638-642, January 2000.
- [7] Farooq, A. Kar, "Removal of laser-melted material with an assist gas", Journal of Applied Physics, vol. 83, no. 12, pp. 7467-7474, June 1998.
- [8] W O'Neill, W M Steen, "A three-dimensional analysis of gas entrainment operating during the laser-cutting process", Journal of Physics D-Applied Physics, vol. 28, no.1, pp. 12-18, January 1995.
- [9] T. K. Williams, A. S. Shaikh, "Thick film materials system for plasma displays", Asia Display 1995, pp.553-556