

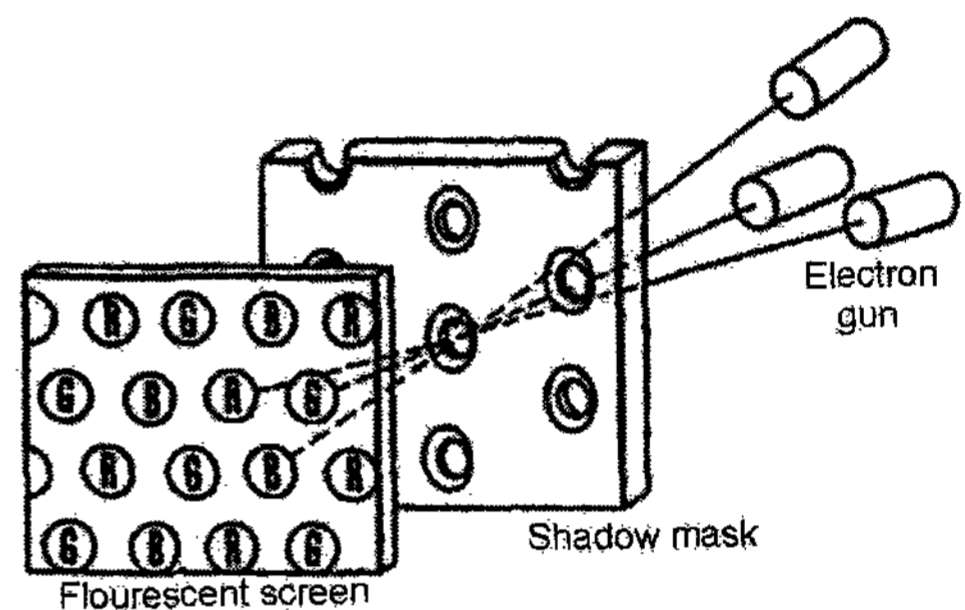


CRT Shadow Mask용 Invar의 에칭성 및 성형성 평가방안

박노진, 오명훈 (금오공과대학교 신소재시스템공학부)

I. 서론

인바는 Fe에 Ni을 36% 첨가한 소재로 기존에 사용하던 저탄소강 shadow mask의 가장 큰 단점인 열팽창을 획기적으로 낮춘 재료로써 (열팽창에 따른 도밍현상을 도식적으로 <그림 1>에 나타냄) 도밍특성을 향상시켜 화질의 고정세화 및 고휘도화에 기여한 매우 중요한 소재이다^[1-3]. 특히 디스플레이의 대형화에 따른 화질 저하를 소재의 개발을 통하여 이룩한 성과로, CRT를 다른 디스플레이와 비교하여 경쟁력이 있게 하였다. 그러나 인바는 다량의 Ni을 함유하고 있기 때문에 저탄소강과 비교하였을 때 열팽창은 적은 반면에 소재의 가격이 높음은 물론 에칭성과 프레스성이 떨어지므로 이의 개선이 필수적이다^[1,4]. 특히 shadow mask는 매우 정밀한 에칭홀의 형성과 성형가공이 요구되는데, 이는 제조과정 중 에서 소재의 미세구조를 제어함으로써 달성할 수 있다. 본 특집은 칼라음극선관용 shadow mask로 사용되는 인바 판재의 미세구조 중에서 결정립들의 배열상태인 집합조직(혹은 우선방위)을

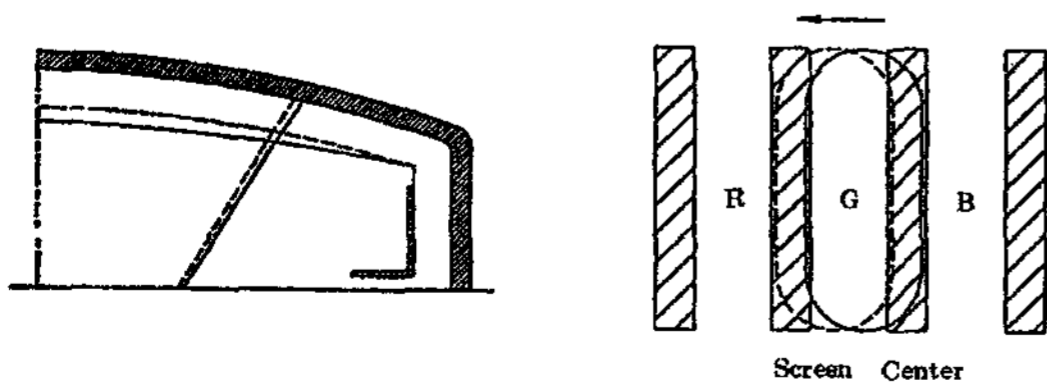


<그림 2> 도식적으로 나타낸 shadow mask 슬롯의 역할

이용하여 에칭성과 성형가공성의 평가 및 개선과 관련된 것으로써 이들은 생산성의 극대화를 위하여 필수 불가결하게 고려되어야 하는 요소이다.

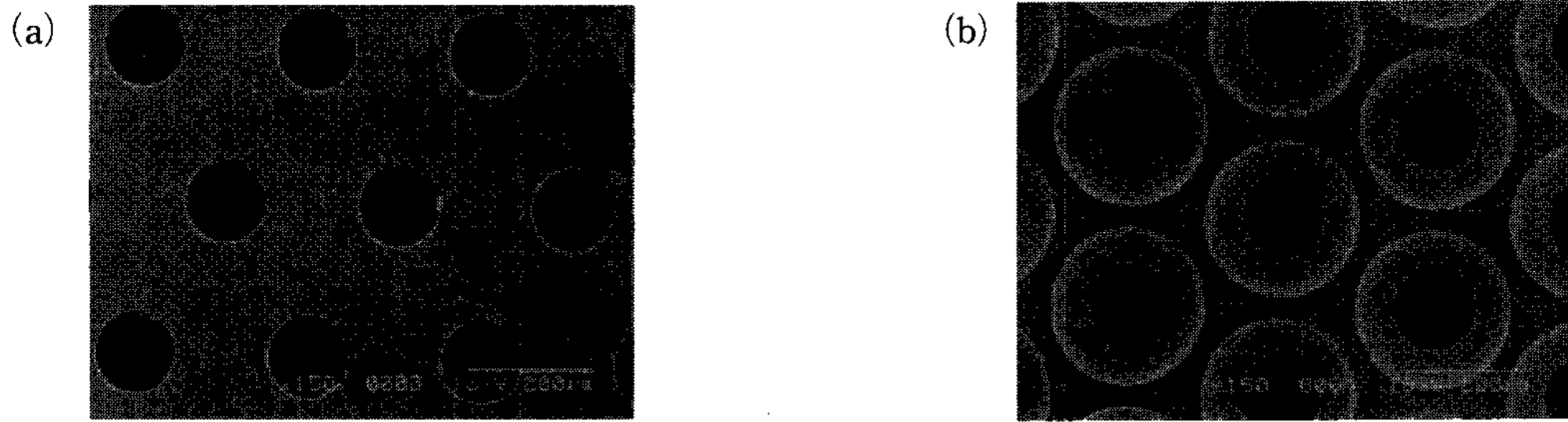
전자총에서 방출되어 가속 및 집속되어 편향된 전자빔은 판넬의 내측 프레임에 결합된 새도우마스크의 슬롯을 통과하면서 색선별이 이루어지고 선별된 전자빔은 판넬 내면에 도포되어 있는 각각의 형광소자에 충돌하여 발광시킴으로 영상신호를 재현한다(<그림 2>).

Shadow mask의 작은 구멍은 빔이 들어가는 방향과 나가는 방향의 형태가 <그림 3>과 같이 다르며, 매우 높은 정밀도를 요구하는데 이를 달성하기 위하여 에칭기술을 사용하고 있다^[1,5]. 그런데 인바의 에칭 특성은 판재를 구성하고 있는 결정립(crystallite)들의 방위에 따라 매우 민감하게 변화한다. 판재의 표면에 {100} 혹은 {111}—결정면들이 평행하게 놓여있는 결정립이 많으면 이상적으로 진원의 전자빔 통과구멍이 형성된다(<그림 4>). 그러나 너무 많은 {100} 결정면이 판재의 표면에 놓이게 되면 <그림 4>와 같이 사



Shadow Mask Doming & Beam Movement

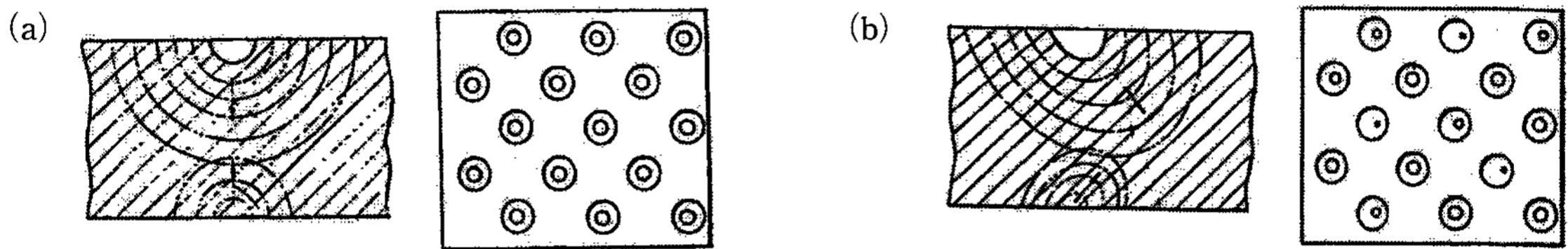
<그림 1> Shadow mask의 열팽창으로 인한 전자빔의 이동을 도식적으로 나타낸 것으로 도밍의 원인이 됨



(a) 빛이 들어가는 방향

(b) 빛이 나오는 방향

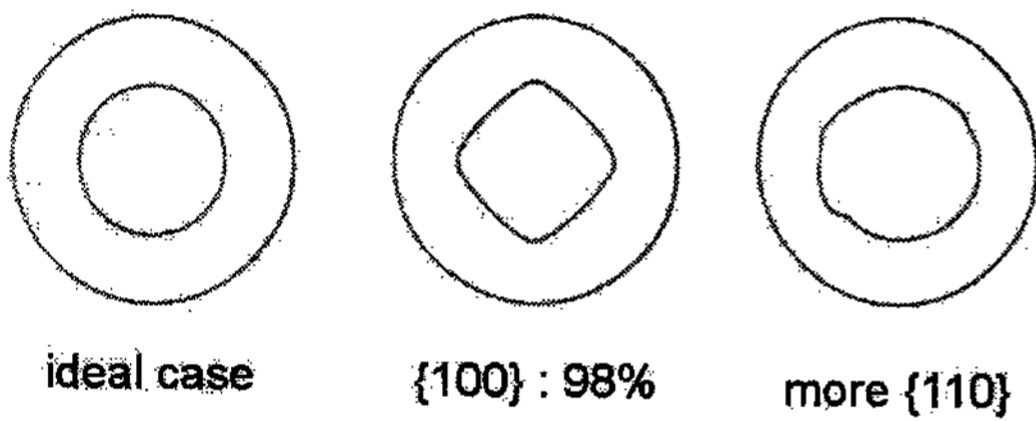
<그림 3> Shadow mask hole의 형상



(a) {100}, {111} 결정면이 발달되어 있는 경우

(b) {110} 결정면이 발달되어 있는 경우

<그림 5> 결정면의 집합에 따른 에칭 방향과 이에 따른 에칭홀의 형태



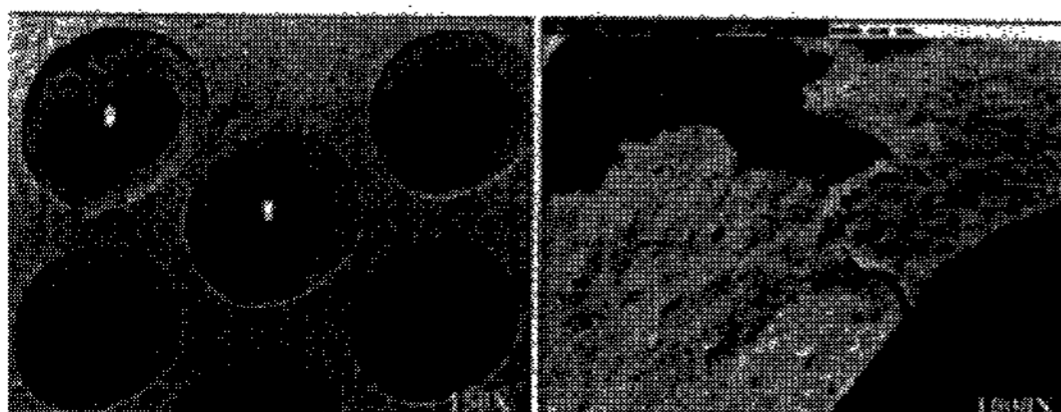
<그림 4> 판재 표면에 집합된 결정립의 방위에 따른 에칭홀의 모양, {111}과 {100} 면을 갖는 결정립들이 이상적으로 집합되어 있으면 진원의 형상이 됨

각형의 구멍을 형성하게 되며, {110} 결정면을 갖는 결정립이 판재 표면에 많이 놓여 있으면 진원이 되지 않고 타원의 구멍을 형성하게 된다. 이러한 현상은 결정립의 방향에 따라 에칭되는 형태와 속도가 다르기 때문이다. 또한 {110} 결정면이 판재의 표면에 많이 놓여 있으면 <그림 5(b)>와 같이 에칭되는 방향이 면의 수직으로 되지 않기 때문에 에칭홀이 진원이 되지 않는다. 이는 프레스성형 시 <그림 6>과 같은 터짐현상의 원인이 된다.

이와 같이 인바를 구성하고 있는 결정립들의 방위는 에칭 및 성형에 매우 중요하기 때문에 이를 적절하게 평가할 수 있는 방안은 shadow mask의 효율적인 생산 및 CRT의 고품질화에 매우 중요하다.

II. 평가방안

종래에는 에칭성을 평가하기 위하여 X-선 회절패턴을 측정하여 {111}, {200}, {220} 결정면에서 나타나는 강도를 이용하여(결정학적으로 {200}, {220}은 {100}, {110}으로 나타낼 수 있



<그림 6> 불균일 에칭으로 인한 에칭홀의 터짐현상

음) 다음 식에 의하여 g- 및 a-값을 결정하여, g-값이 2보다 크거나 a-값이 1보다 크면 양호한 에칭성을 갖는다고 판단하였다^[5]. 이외에도 제시된 다른 방안들이 있지만 모두 회절패턴의 측정된 강도를 직접 이용한 방법이다^[11].

$$g = \frac{I_{\{111\}} + I_{\{200\}}}{I_{\{220\}}}, \quad a = \frac{I_{\{200\}}}{I_{\{220\}}} \quad (1)$$

그러나 직접 측정된 회절패턴의 강도는 단순히 각 결정면의 부피분률에 의해서만 결정되는 것이 아니고 구조 인자, 다중도 인자, Lorenz-polarization 인자, 온도 인자 등 여러 다른 인자들에 의해서도 영향을 받기 때문에^[6], g-값이 2보다 크거나 a-값이 1보다 크다는 것이 {111} 혹은 {100} 결정면을 갖는 결정립이 {110} 결정면을 갖는 것보다 더 많이 판재의 표면에 모여있다는 것을 나타내지 않을 수도 있다. 실제로 결정립이 무질서하게 놓여있는 경우의 강도를 나타낸 JCPDS card No. 23-297, 47-1405의 강도를 이용하여 g-값을 계산하면 3.6과 5.96으로 나타난다. 이는 g-값이 2 혹은 3인 경우, 오히려 {110} 결정면이 {111} 혹은 {100} 결정면보다 더 많이 판재의 표면에 있다는 것을 보여주는 것으로 이는 에칭특성에 좋지 않은 영향을 미치게 된다. 따라서 결정립의 방위를 정확하게 평가할 수 있는 방안이 필요한데, 본 특집에서는 결정립들의 방위분포를 3차원적으로 해석하여 평가하는 방법을 소개하였다.

이 방법은 XRD 회절패턴을 이용하는 방법과는 달리, 여러 회절 결정면에서 극점도(pole figure)를 측정한 후, 3차원적으로 해석하여 재료 내부 결정립의 방위분포를 부피분률로 나타내는 방위분포함수(ODF, f(g))를 이용한 방법으로, 재료 모든 방위에서의 정확한 결정립 분포를 나타낼 수 있다. 또한 방위분포함수를 이용하여 시편 임의의 위치에서의 결정립 분포를 나타내는 역극점도(inverse pole figure)를 분석할 수 있다^[7,8]. 이 값들을 이용하여 제안한 평가방법은 다음과 같다.

- RD-값 : 에칭성평가를 위한 척도로 ODF를 계산하여, {100}<001> 방위를 갖는 결정립의 분률과 면심입방정 재료의 압연집합조직에서 대표적으로 나타나는 β-섬유집합조직({112}<111>, {123}<634>, {011}<211> 방위가 연결된 집합조직^[9])을 갖는 결정립의 분률의 평균값의 비로 다음과 같이 나타내며, 좋은 에칭성을 갖기 위하여 2≤RD≤20의 값을 가져야 한다^[10]. {100}<001> 방위는 면심입방정 결정구조를 갖는 재료에서 일반적으로 나타나는 재결정집합조직으로^[11] 인바의 에칭성에 유리한 방위이다.

$$RD = \frac{f(g)_{\{100\}<001\}}{\text{mean of } f(g)_{\beta\text{-fiber}}} \quad (2)$$

- FR-값 : 성형성평가를 위하여 ODF를 이용하여 다음과 같이 FR-값을 규정하여 이 값이 0.5보다 크면 프레스 성형에 문제가 없음을 확인하였다^[12]. 이는 면심입방정 결정구조를 갖는 재료의 디프드로잉 성형성은 γ-섬유집합조직(<111>-방위가 시편의 수직방향과 평행하게 놓여있는 집합조직)이 발달하면 좋아짐에 착안한 것으로 재결정 집합조직인 {100}<001> 방위를 갖는 결정립의 분률과의 비로 나타낸 것이다.

$$FR = \frac{\text{mean of } f(g)_{\gamma\text{-fiber}}}{f(g)_{\{100\}<001\}}} \quad (3)$$

- g_R⁻, a_R⁻값 : 에칭성평가를 위하여 판재의 표면 수직방향에서의 역극점도를 계산하여 {111}, {200}, {220} 방위의 강도(R_{110}, R_{200}, R_{220})를 이용하여 다음과 같이 g_R⁻, a_R⁻값을 계산하여 2≤g_R⁻≤20 혹은 1≤a_R⁻이어야 에칭성이 좋음을 확인하였다^[13].

$$g_R^- = \frac{R_{\{110\}} + R_{\{200\}}}{R_{\{220\}}}, \quad a_R^- = \frac{R_{\{200\}}}{R_{\{220\}}} \quad (4)$$

III. 평가 예

위 평가방안의 적합성은 다음과 같이 에칭성과 성형성 실험을 수행하여 판단하였다.

〈표 1〉 열처리에 따른 결정립크기 및 기계적특성의 변화

	as received	Temperature of heat-treatment (30 min.)				
		750°C	800°C	850°C	880°C	900°C
average grain size(μm)	8.5	10.5	10.9	14.6	17.1	18.0
yield strength(MPa)	365	216	211	205	200	199
tensile strength(MPa)	408	353	351	344	337	336
elongation(%)	9.3	28.1	30.7	31.0	29.9	27.9

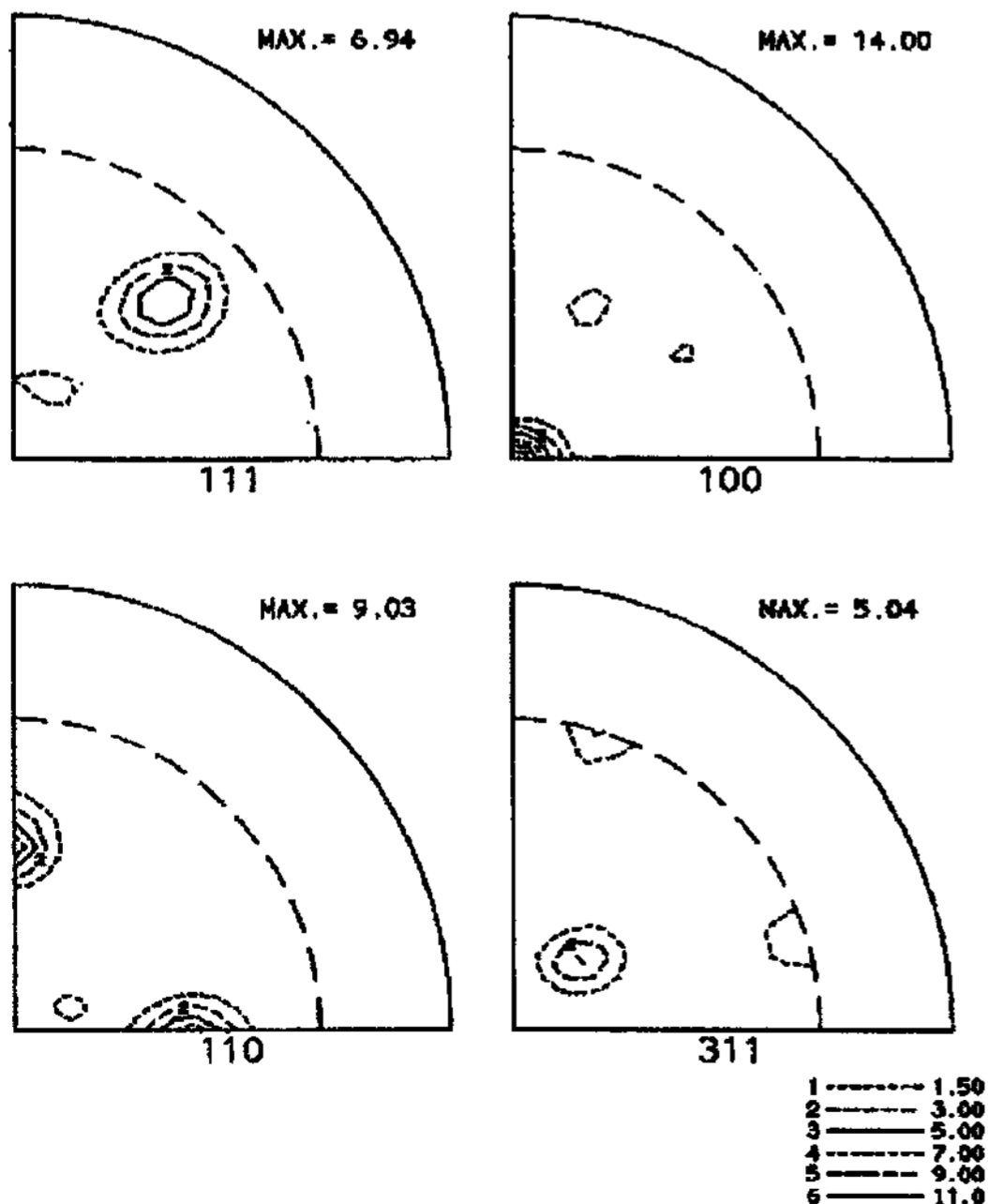
두께 0.12mm를 갖는 인바판재를 입수하여 750, 800, 850, 880, 900°C에서 30분간 열처리하여 미세조직을 변화시킨 후, 집합조직, 결정립크기를 측정하고 기계적 특성과 에칭성, 성형성을 평가하였다. 입수한 인바는 일반적으로 새도우마스크를 생산하는 방법인 단조, 열간압연, 냉간압연, 열처리, 조질압연을 수행한 판재이었으며 불순물로 C≤0.01%, Mn≤0.4%, Si≤0.05%, Al≤0.015%, Cr≤0.1%를 함유하고 있었다.

평균 결정립크기는 초기입수 판재에서 8.5 μm 이었는데 열처리온도를 높임에 따라 서서히 증가하다가 850~880°C에서 빠르게 증가함을 나타내

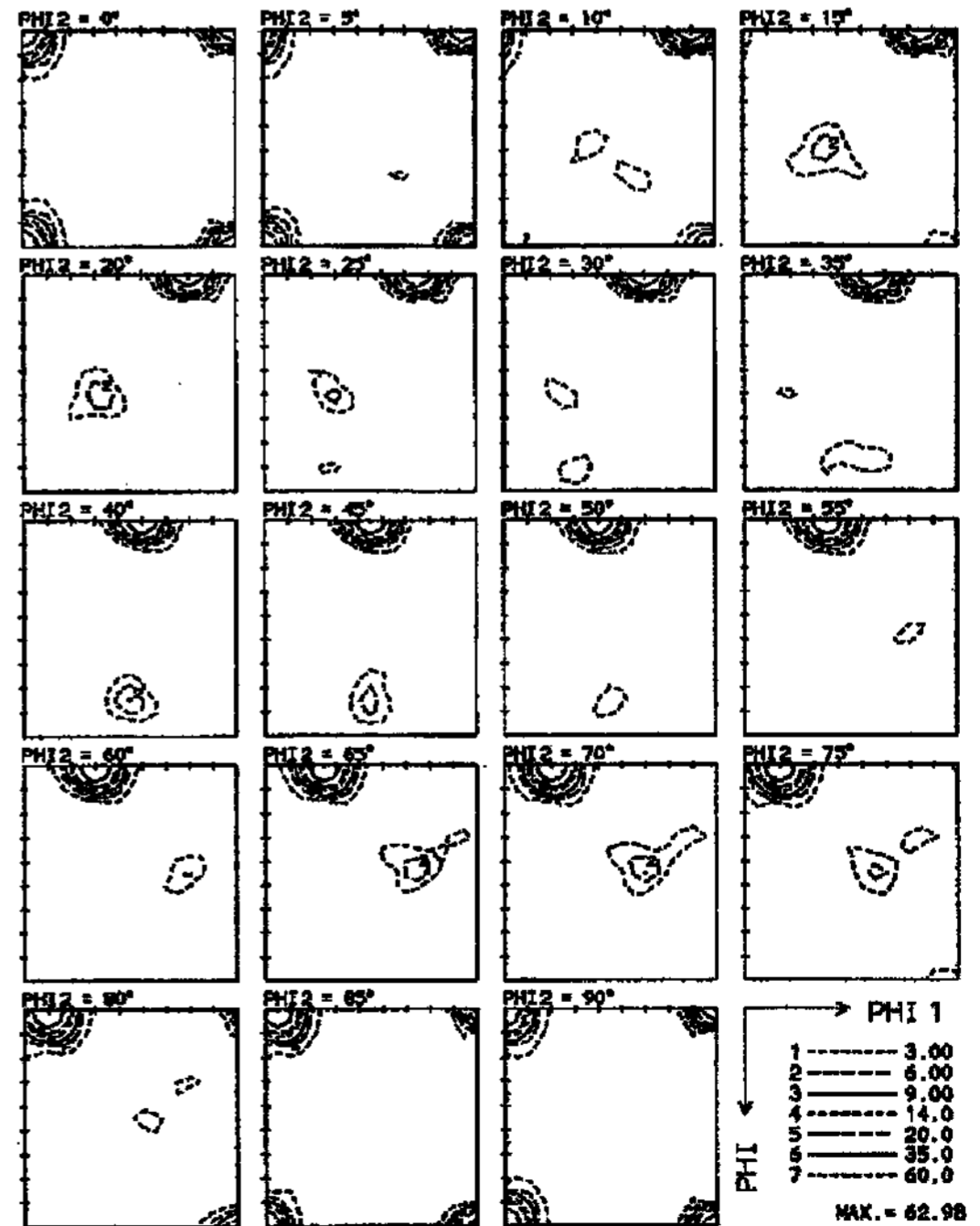
고 있는데〈표 1〉 이는 shadow mask의 강도와 에칭표면의 거칠기에 영향을 미치리라 판단된다.

기계적 특성은 인장시험을 이용하여 항복강도, 인장강도, 연신율 등을 구하였으며 〈표 1〉에 나타내었다. 항복강도와 인장강도는 열처리 온도의 상승에 따라 급격하게 저하되는 것을 보여주고 있는데, 특히 항복강도의 저하가 인장강도의 저하보다 현저함 나타내고 있다. 급격히 낮아지는 항복강도는 마스크성형에는 유리하지만 너무 낮아지면 작업성에 나쁜 영향을 줄 수 있다.

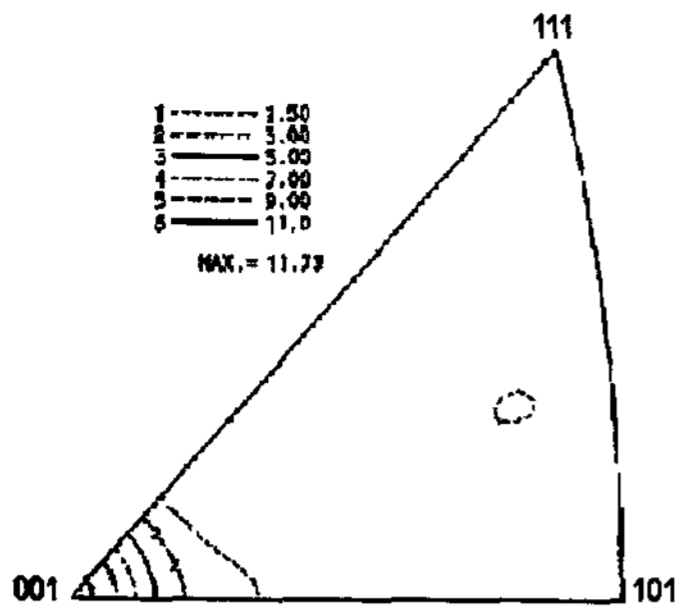
결정립들의 방위분포를 나타내는 집합조직은



〈그림 7〉 열처리 전에 측정한 극점도



〈그림 8〉 극점도를 이용하여 계산한 ODF



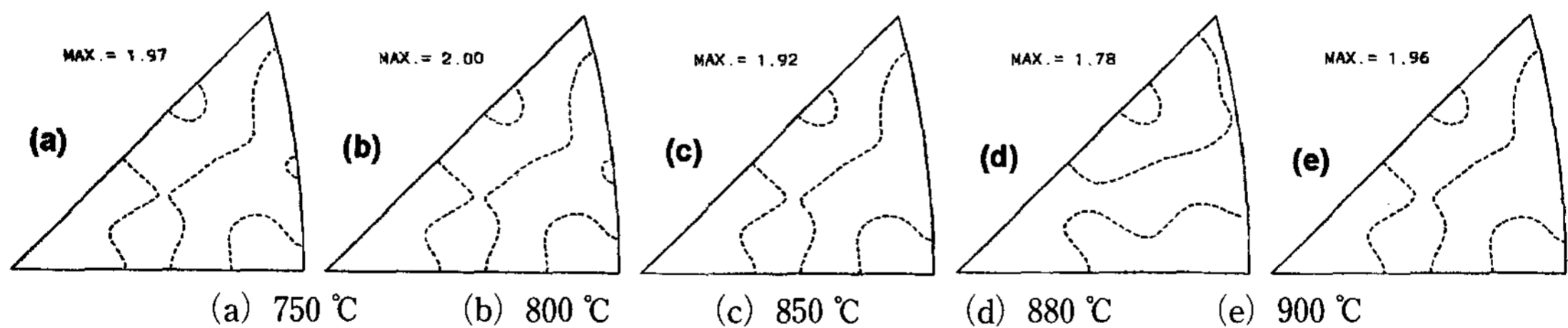
〈그림 9〉 판재수직방향에 대한 역극점도 (열처리 전)

{111}, {200}, {220}, {311} 4개의 불완전극점도를 측정하여 조화함수법으로 ODF를 분석함으로써 구하였다. 이때 완전 ODF는 iterative positivity method를 적용하였다^[7,8]. 또한 시편의 표면 수직방향에 대한 역극점도를 구하였다. 〈그림 7〉, 〈그림 8〉, 〈그림 9〉에 열처리하기 전의 상태에서 측정한 극점도, ODF, 역극점도를 나타내었으며 〈그림 10〉에는 열처리한 후의 역극점도를 나타내었다. 열처리 전에는 ODF의 최대강도가 무질서할 때의 63배 정도로 매우 강한 {100} <001>-성분과 약한 β-섬유 성분으로 구성된 집합조직이 발달하고 있음을 보여주고 있다. 이는 대부분 재결정집합조직으로 구성되어 있음을

보여주는 결과이다. 그리고 β-섬유 성분은 모든 부분에서 균일하게 발달하지 않고 {123}<634>-성분 부근의 강도가 10으로 가장 강하게 나타남을 보여주고 있다. 열처리 후에는 온도와 관계없이 집합조직이 매우 약하게 발달하고 있음을 보여주고 있다. 이와 같은 집합조직의 분석결과를 식 (2), (3), (4)에 적용하여 열처리에 따른 a_R^- , g_R^- , RD-, FR-값을 구하여 〈표 2〉에 나타내었다.

열처리 전에는 a_R^- , g_R^- , RD-값이 매우 큰 값을 나타내고 있었으며, 특히 g_R^- 및 RD-값이 20 이하로써 진원의 에칭홀을 형성할 수 있는 조건을 보여주고 있다. 그러나 FR-값은 0.01로 매우 낮은 값을 보이고 있는데, 이는 성형하기에 상당히 불리한 값을 알 수 있다. 열처리 후에는 값들의 변화가 급격하게 나타나고 있음을 보여주고 있는데, 800°C 이상의 온도에서 열처리하면 g_R^- 및 RD-값이 2 이하로 그리고 a_R^- 값이 1 이하로 떨어지는 등 에칭성이 나빠질 것으로 판단되나, 반대로 FR-값은 1 이상으로 상승하게 되어 성형성은 좋아짐을 알 수 있다.

이와 같이 집합조직을 이용하여 판단한 에칭성과 성형성의 적합성을 알아보기 위하여 실제 현



〈그림 10〉 여러 온도에서 30분간 열처리 후 측정한 판재수직방향에 대한 역극점도

〈표 2〉 열처리에 따른 a_R^- , g_R^- , RD-, FR-값의 변화

	as received	Temperature of heat-treatment (30 min.)				
		750°C	800°C	850°C	880°C	900°C
g_R^- -value	14.32	3.05	1.28	1.39	1.24	1.29
a_R^- -value	13.96	2.30	0.67	0.65	0.75	0.89
RD-value	18.71	3.87	1.07	0.88	0.96	1.09
FR-value	0.01	0.28	1.10	1.09	1.08	0.93

〈표 3〉 열처리에 따른 부식율과 성형깊이의 변화

	as received	Temperature of heat-treatment (30 min.)				
		750°C	800°C	850°C	880°C	900°C
Etching rate(%)	53.0	50.1	47.1	47.9	46.4	47.3
Drawn depth(mm)	crack	16.45	16.50	16.56	16.56	16.67

장에서 사용하는 평가방법으로 에칭성과 성형성 실험을 하였다. 에칭특성은 원형의 포토레지스트 패턴을 이용하여 염화철용액에 의한 스프레이에칭을 수행하여 부식률, 부식된 형태 및 거칠기 등으로 판단하였다. 이때 용액은 온도 42°C, 압력 2kgf/cm², 비중 4.73을 유지하였다. 부식된 형태는 모든 시편에서 양호하게 나타났으며, 표면 거칠기는 열처리 온도가 높아짐에 따라 880과 900°C에서 평균 조도 높이가 1.2 μm 정도로 초기의 0.68 μm보다 더 거칠게 나타났는데 이는 집합조직보다는 평균결정립의 조대화로 인한 결과로 생각된다. 부식율의 경우(50%를 기준으로 그 이하면 불량으로 판단), 온도에 따라 값의 변화를 보여주고 있는데(〈표 3〉) 열처리 전과 750°C에서 열처리한 시편은 50% 이상으로 양호하게 나타났으나, 그 이상의 온도에서는 50% 이하로 떨어져 불량한 에칭성을 나타내는데 이는 집합조직을 이용하여 예측한 결과와 동일함을 보여주고 있다.

성형성은 mask forming을 위한 drawing 기기를 이용하여 200°C에서 성형한 후, 곡률측정기로 9부분에서 성형된 깊이를 측정한 평균값을 구하여 평가하여 〈표 3〉에 나타내었다. 열처리하지 않은 시편은 성형하는 도중에 과열되어 측정이 불가능하였다. 열처리 후에는 온도가 증가함에 따라 성형깊이가 증가하는 것을 보여주고 있다. 양호한 마스크성형을 위해서는 성형깊이가 16.55 이상이 되어야 하는데, 이는 850°C 이상에서 열처리를 하여야 얻을 수 있음을 나타낸다. FR-값을 이용하여 예측한 결과는 최저 열처리 온도를 800°C로 약간 낮게 평가하였지만 집합조직을 이용하여도 충분히 성형성 평가를 할 수 있음을 보여주고 있다.

IV. 결 론

인바 shadow mask의 에칭성과 성형성은 고품질 CRT의 생산을 극대화하기 위하여 필수 불가결하게 고려해야하는 요소들인데, 결정립들의 배열상태인 집합조직(혹은 우선방위)의 해석을 통하여 a_R⁻, g_R⁻, RD⁻, FR-값을 결정하여 이를 판단할 수 있는 기준을 마련하였다. 이는 결정립들의 방위분포만을 이용한 것으로, 기존에 사용하는 평가방안과 비교하여 더 정확하게 에칭성을 판단할 수 있으며, 나아가 성형성 판단을 위한 새로운 기준을 제시함으로써 인바 shadow mask의 생산성 극대화에 크게 기여하리라 생각된다.

참 고 문 헌

- [1] E. Higashinakagawa, K. Sato, M. Inaba, Y. Ohtake, M. Kanto, M. Itoh, US-patent 4, 528, 246 (1985)
- [2] H. Saito, *Physics and applications of invar alloys*, Maruzen Comp., Tokyo (1978)
- [3] G. Beranger, F. Duffaut, J. Morlet, J.-F. Tiers, *The iron-nikel alloys*, Laboisier Publishing, 1996, France
- [4] F. Suzuki, M. Hujinuma, Y. Ohtake, M. Inaba, US-patent 4, 612, 061 (1986)
- [5] E. Higashinakagawa, M. Inaba, Y. Ohtake, M. Kanto, US-patent 4, 771, 213 (1988)
- [6] B. D. Cullity, *Element of X-ray diffraction*, Addison-Wesley Pub.,

- Massachusetts (1978)
- [7] H. J. Bunge, *Texture Analysis in Materials Science*, Butterworths Pub., London, 1982
- [8] M. Dahms and H. J. Bunge, *J. Appl. Cryst.*, 22 (1989) 439
- [9] J. Hirsch and K. Luecke, *Acte Metall.*, 36 (1988) 2863
- [10] N. J. Park, M. H. Oh, S. M. Kim, US-patent 6, 130, 500 (2000)
- [11] A. A. Ridha, W. B. Hutchinson, *Acta Metall.*, 30 (1982) 1929
- [12] 오명훈, 박노진, 김상문, 대한민국특허 10-0244232 (1999)
- [13] 김상문, 박노진, 오명훈, 대한민국특허 10-0259300 (2000)