



CRT용 Shadow Mask 소재

이근우, 김충호, 김은기, 김동수, 최광혜(LG마이크론(주) 기술연구소)

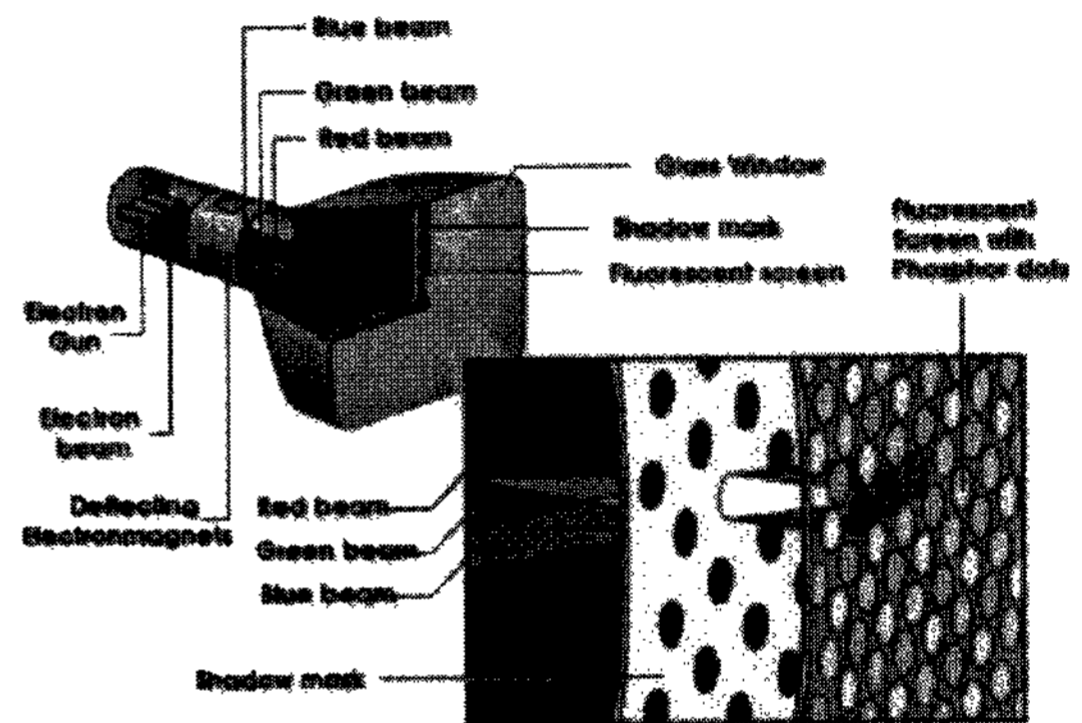
I. 서론

디스플레이(Display)의 역사는 보고자 하는 인간의 욕망을 충족시키며, 보다 선명하고 생생한 화질을 전달하기 위해 꾸준히 다양한 방향으로 발전되어 왔다. 그 중에서도 현재 디스플레이로서 브라운관(음극선 진공관)을 들 수 있는데, 비록 다양한 기술의 발전과 더불어 생겨난 FPD(Flat Panel Display)의 종류인 PDP(Plasma Display Panel)나 LCD(Liquid Crystal Display) 등의 도전을 받고 있는 상황이지만, 품질과 가격 경쟁력에서 우위를 지니고 있다.

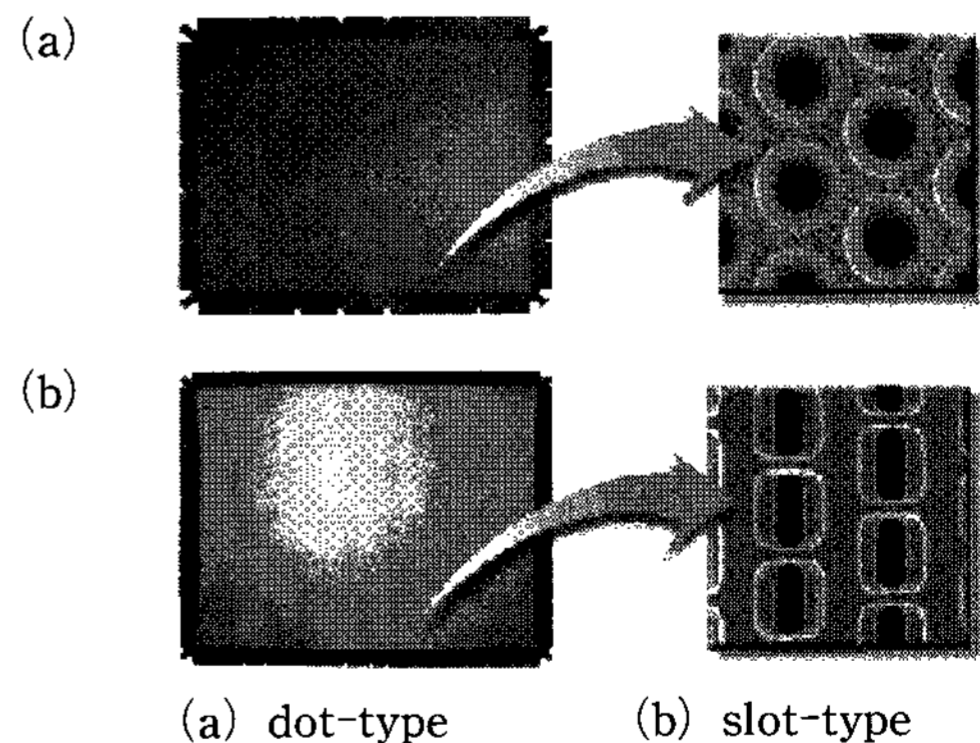
이러한 브라운관을 CRT(Cathode Ray Tube)로 부르고 있으며, 1897년 독일의 K. F. 브라운이 발명한 것이다. 이러한 CRT는 전통적으로 각기 그 용도에 따라 일반 TV용과 모니터용으로 구분된다. 일반 TV용 브라운관은 CPT(Color Pictured Tube)이고, 모니터 디스플레이용은 CDT(Color Display Tube)의 형태를 지니지만, 기본적인 구조는 CPT와 CDT 모두 동일하다.

CRT의 핵심부품인 새도우마스크(Shadow Mask)는 CRT 내부에서 <그림 1>과 같이 3개의 전자빔을 해당하는 패널 내면의 형광면에 정확하게 도달되도록 하는 일종의 색선별 기능을 지니는 부품으로서, 형광면에서 약 10mm의 간격을 유지하며 형광면과 평행으로 패널 내부에 장착된다.^[1]

새도우마스크의 공경 종류는 <그림 2>와 같이 도트 타입(Dot type)과 슬롯 타입(Slot



<그림 1> Shadow Mask in cathode-ray tube(CRT)



(a) dot-type (b) slot-type

<그림 2> Shadow Mask

type)으로 나눌 수가 있다. 도트 타입은 전자총의 RGB가 삼각형을 이루고 있으며 높은 해상도를 요구하는 모니터용으로 사용되며, 슬롯 타입은 전자총의 RGB가 수직으로 평행하게 배열되어 있으며, 해상도보다는 밝은 색상을 필요로 하는 텔레비전에 사용되고 있다. 14인치를 기준으로 새도우마스크 내에 존재하는 공경들의 개수

를 살펴보면 텔레비전의 경우 약 20만개이며, 모니터용의 경우 4배 정도인 약 80만개의 공경들이 형성되어 있다.

여기에서는 이런 새도우마스크의 재료의 변천사를 살펴보고, 현재 사용되고 있는 새도우마스크의 재료 및 향후 사용이 가능한 재료에 대해서 설명하고자 한다.

II. 본 론

1. 새도우마스크 소재의 기본조건

새도우마스크는 일정한 면적 내에 수 십만 개에서 수 백만 개의 공경이 형성된 것으로서 균일한 피치를 형성하는 것이 중요하다. 수 백만 개의 공경 중에서 하나의 공경만 비정상적으로 형성되더라도 제품으로서의 올바른 기능을 할 수 없기 때문에 소재의 품질편차가 가능한 한 적어야 한다.

새도우마스크를 제조하기 위한 소재의 기본조건을 소재의 외형과 표면 특성, 소재 내부 특성 그리고 성형공정 및 브라운관에 장착되었을 때의 요구되는 특성에 대해서 설명하고자 한다.

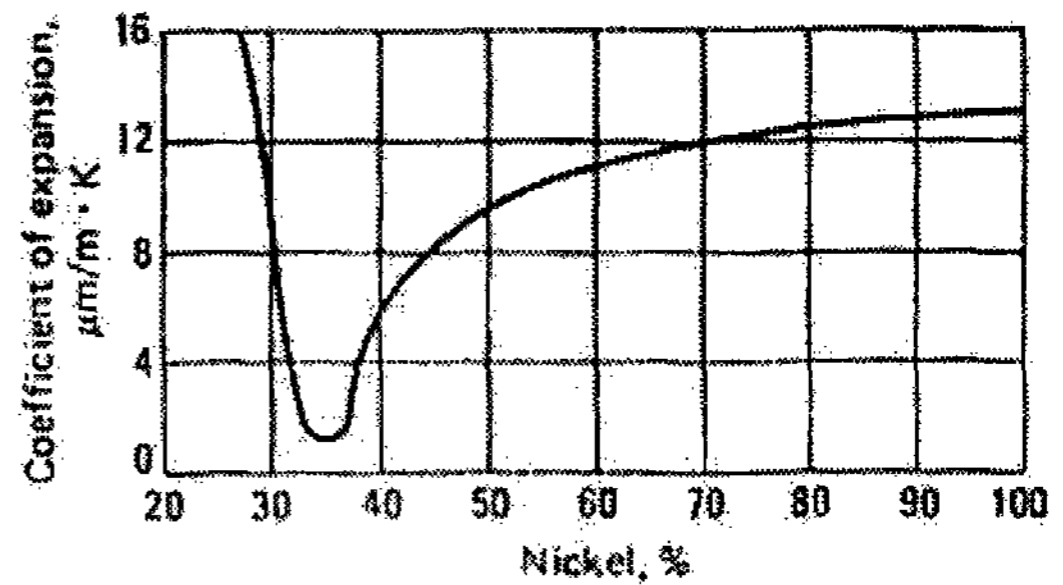
첫번째로, 소재의 외형과 표면특성에 대해서 살펴보면, 사행이 적어야 하고 표면정도가 균일하고 표면결합이 없으며 표면 조도가 적절하며 평탄도가 양호해야 한다.

두번째로, 소재 내부의 특성으로는 강 중에 존재하는 개재물이 없어야 하며, 결정립도가 정세립이어야 한다.

마지막으로, 마스크가 브라운관에 장착되기 전 흑화공정을 거치게 되는데 이때 요구되는 성질이 소둔후에도 기계적 성질이 적절해야 하며, 성분편석이 적어야 하며, 브라운관에 장착시 열에 의한 변형이 적어야 한다.

2. 새도우마스크 재료의 변천

새도우마스크 재료로서는 탄소함량이 0.1wt% 이하인 고탄소강을 처음으로 사용하였다. 고탄소강은 높은 탄소함량으로 인해 공경의 형상이 거칠다는 단점을 가지고 있었다. 그 후에 탄소 함량이 0.005wt% 이하인 저탄소강을 사용하다가



〈그림 3〉 Coefficient of linear expansion at 20°C versus Ni content for Fe-Ni alloys containing 0.4% Mn and 0.1% C.^[2]

현재 새도우마스크의 주종을 이루고 있는 알루미늄 킬드강(Al-Killed Steel)으로 사용이 되고 있다. 알루미늄 킬드강은 성형성 및 에칭성이 좋으나 열팽창계수가 약 $12 \times 10^{-6} K^{-1}$ 로 크기 때문에 열팽창에 의한 색순도가 떨어진다. 이 문제를 해결하기 위해서 사용된 것이 Fe에 36wt% Ni이 첨가된 인바 합금(Invar alloy)이다.^[1,2,3,4]

〈그림 3〉은 Ni 함량에 따른 Invar합금의 열팽창계수의 변화를 보인다. 그림에서 알 수 있듯이 36% Ni 부근에서 열팽창계수가 가장 낮음을 알 수가 있다.

인바 합금은 열팽창계수가 $1.2 \times 10^{-6} K^{-1}$ 이기 때문에 열팽창에 의한 색순도 저하를 크게 줄일 수가 있다^[2]. 그러나, 인바 합금으로 만들어지는 새도우마스크는 알루미늄 킬드강에 비해서 성형성, 에칭성, 흑화성이 나쁘다는 단점을 가지고 있다.

최근 화면의 대형화, 고해상도의 요구로 인해 색순도의 저하를 방지할 수 있는 인바 새도우마스크의 요구가 증가하고 있으며, 새로운 소재의 새도우마스크가 계속 개발되고 있는 실정이다.

3. 새도우마스크용 재료

현재 새도우마스크용으로 사용되고 있는 재료는 크게 알루미늄 킬드강, 인바 합금 그리고 신소재로 나눌 수가 있다.

1) 알루미늄 킬드강

알루미늄 킬드강은 BCC 결정구조를 가지고

있다. 화학성분은 탄소함량이 최대 0.004wt% 이며 나머지 99.9wt% 정도는 모두 Fe 성분으로 구성되어 있어서 에칭성이 우수한 장점을 가지고 있다. 하지만, 최근 들어 화면의 대형화로 인한 새도우마스크의 열팽창이 문제시되어 그 사용량은 점차 감소하는 추세이다.

2) 인바 합금

합금의 특성은 열팽창계수가 상온부근에서 매우 작아서 길이가 변하지 않는다(invariable)라고 하여 invar라 호칭한다.

Fe-Ni계 invar는 FCC 구조의 단일상이어서 강도가 낮으므로 C, Cr 등을 첨가하여 강화화고 있다. 또, 성형성을 향상시키기 위하여 소량의 Mn을 첨가한다.

인바 합금은 알루미늄 킬드강에 비해 에칭성이 좋지 않고, 철강업체에서 코일 제조시 생산조건에 대한 민감성이 높아서 Lot별 품질편차가 크다.

알루미늄 킬드강과 Invar의 주요 물리적 특징을 간략하게 정리한 것을 <표 1>에 나타내었다.

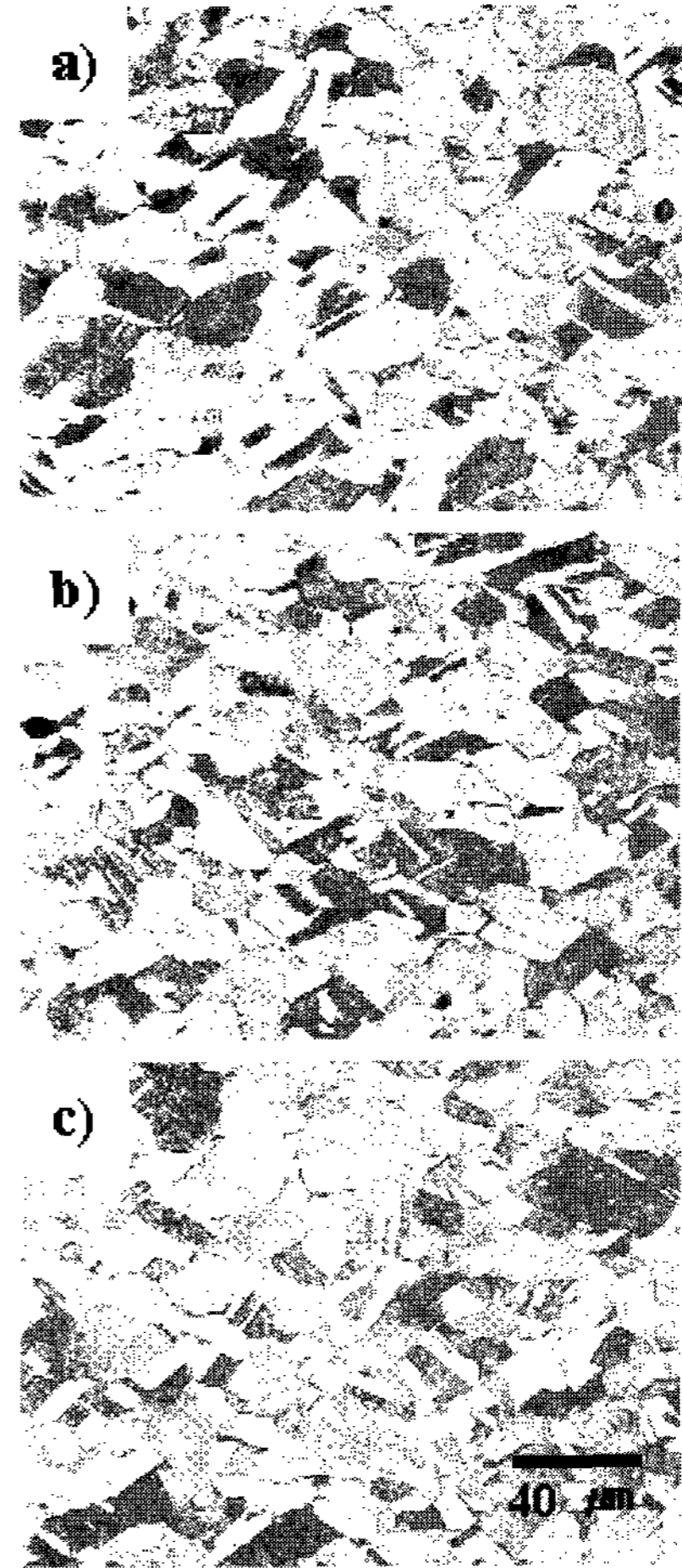
알루미늄 킬드강의 경우 관련된 논문 및 서적들이 많지만, 인바합금은 그 특성에 관련된 논문 및 서적들이 매우 적으며, 현재 새도우마스크 재료로서 가장 많이 사용되는 소재이므로, 여기에서 그 물리적인 특성을 더욱 자세히 살펴볼 필요가 있다.

<표 1> The Physical properties of Al-Killed steel and Invar alloy.^[2]

	A K	INVAR
Density(g/cm ³)	7.68	8.12
curie point(°C)	770	240
열전도도(W/m.K)	55	11
영률(N/mm ²)	210000	140000
열팽창계수(/°C)	12×10 ⁻⁶	1.2×10 ⁻⁶
Hc(0e)	1.4	0.3
결정구조	BCC	FCC

(1) 미세조직/경도

<그림 4>에는 각기 다른 회사에서 제조된 인바



<그림 4> Optical Microstructure of Invar Alloys^[15]

합금에 대한 미세조직을 나타내었다. 모든 시편에서 결정립은 다각형 형태이며, 압연 방향으로 약간 늘어나 있으며, 어닐링 쌍정이 내부에 존재하고 있음을 알 수가 있다. 결정립이 약간 늘어난 것으로 보아 최종 냉간압연과정에서의 압연량은 작은 것으로 사료된다.

새도우마스크용 인바합금의 요구되는 경도값은 비커스 경도(Hv)로 170~210 정도인 것으로 나타나 있다.^[14] 측정결과, 경도값은 각각 195.3, 198.8, 197.0으로 190 내외의 값을 가지고 있음을 알 수가 있다.

(2) 상분석

<표 2>는 새도우마스크용 인바소재의 결정면에

〈표 2〉 The Integral Intensity of Crystal Plane of Invar Alloys^[15]

제조회사 결정면	A社	B社	C社
(111)	26.63	23.50	27.79
(200)	49.80	64.13	35.89
(220)	11.67	4.9	19.16
(311)	10.97	6.9	16.46
(222)	0.9	0.5	0.7

대한 적분강도를 나타내었다. 먼저 XRD를 측정하여 각 결정면에 대한 정보를 구한 다음, Background correction으로 보정한 후 적분강도를 계산하고, 이를 다시 전체 결정면에 대한 적분강도로 다시 환산하였다.

모든 결정면들의 적분강도를 100으로 하였을 때, {111}면은 23-28%, {200}면은 35-64%임을 알 수가 있었다. A, B, C 모두 {200} 결정면이 가장 많이 발달하여 있으며, {111}, {220} 순으로 발달이 되어 있음을 알 수 있었다.

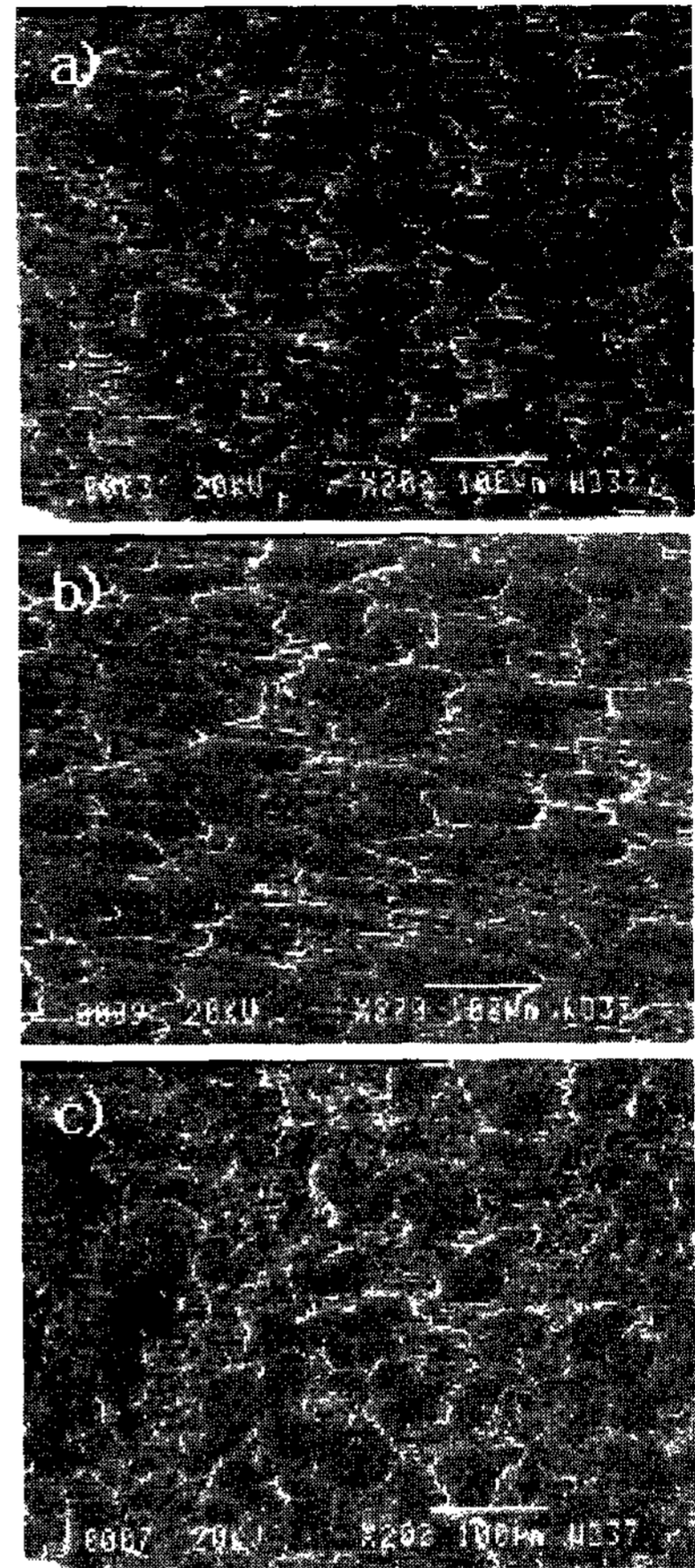
일본특허 昭和 61-250146(1986)에 따르면, 큰 압하율로 열간압연하여 {100}면을 발달시키고 작은 압하율의 냉간압연과 재결정온도 이하의 온도에서 열처리하여 {100}면을 발달시켜 에칭성을 향상시킨다.^[5] 이처럼 새도우마스크용 인바합금에서 {200}면을 중요하게 생각하는 이유는 다른 결정면들에 비하여 에칭속도가 가장 빠르며, 등방적인 에칭이 되기 때문이라고 사료된다.^[10]

(3) 표면형상 관찰

새도우마스크용 인바소재의 표면형상 및 표면 조도는 일정한 면적 내에 수백에서 수 십만 개의 일정한 공경을 형성해야 하는 새도우마스크 제조에 있어서 상당히 중요한 영향인자 중의 하나이다.

〈그림 5〉는 SEM을 사용하여 제조회사가 다른 인바소재의 표면형상을 관찰한 것이다. 모든 소재에서 전형적인 비늘 모양의 압연 형상이 존재하고 있음을 알 수가 있으며, 압연형상의 간격은 제조회사별로 각기 다름을 알 수가 있다.

제조회사별 표면에 존재하는 압연형상의 차이가 발생하는 것은 최종냉간압연공정에서의 압하율 그리고 철판의 이송속도와 같은 제조공정의



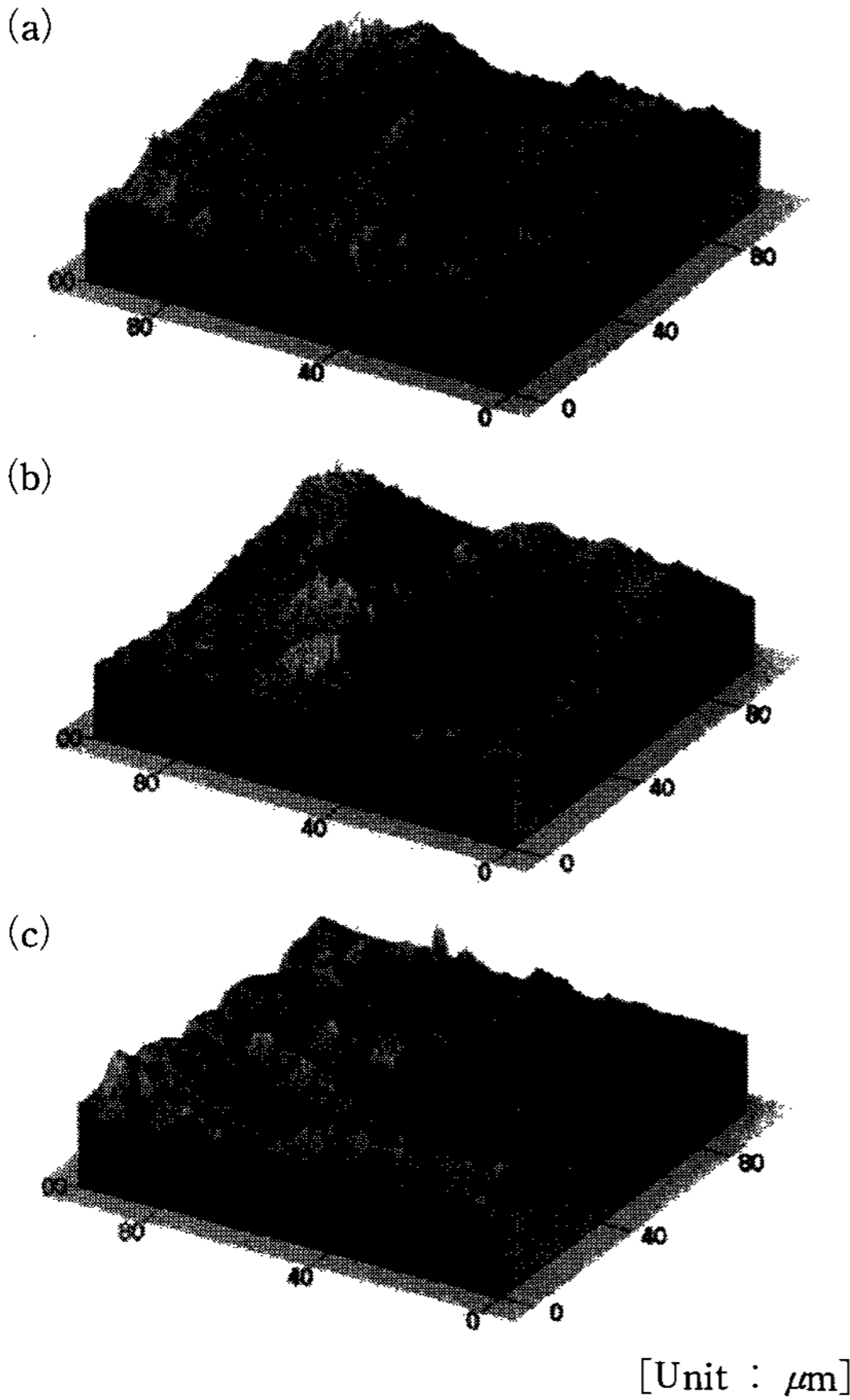
〈그림 5〉 Surface topography of Invar Alloys^[15]

차이인 것으로 사료된다.

새도우마스크의 공경크기가 100 μm 정도이므로, 미소면적에 대한 조밀한 조도가 요구된다. 표면조도는 AFM(Atomic Force Microscope, Park Scientific Instruments)을 사용하여 가로 10 μm, 세로 10 μm의 면적을 256번 스캔하여 3차원적으로 측정하였다. 측정된 결과를 〈그림 6〉에 나타내었다.

측정 결과, 0.1~0.2 μm의 Ra, 1~2 μm의 Rmax. 값을 가짐을 알 수가 있었다.

새도우마스크 제조공정 중 감광막(PR)을 도포하는 공정에서 표면조도/형상이 적절하지 않으면 감광막과 소재표면과의 밀착성이 떨어져 최종 에칭공정시 바람직하지 않은 공경이 형성될 수가 있으므로, 적절한 표면 조도와 형상이 요구된다.



	(a)	(b)	(c)
Ra	0.136	0.213	0.105
Rmax	1.690	1.910	1.330

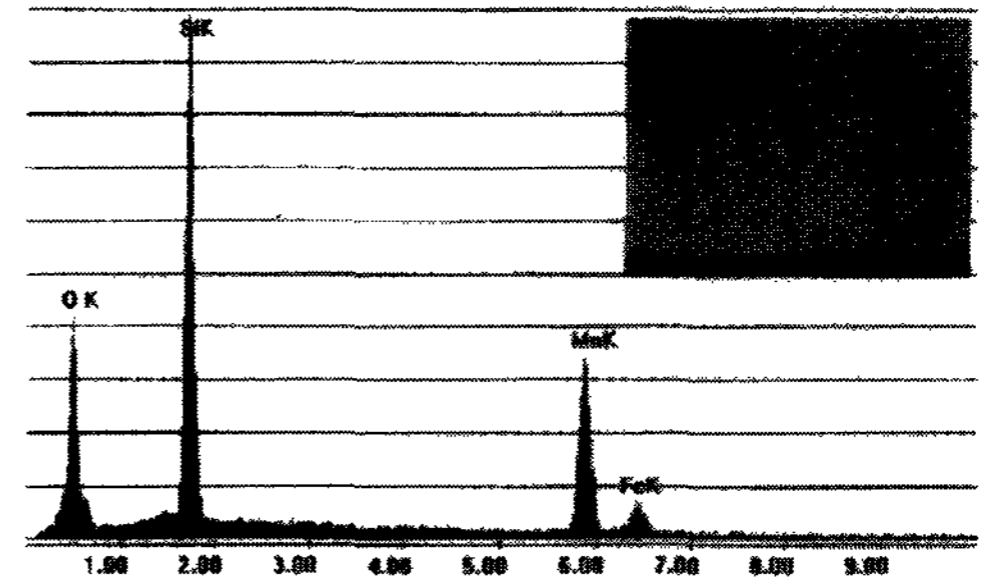
<그림 6> 3D Profiles of surface roughness by AFM^[15]

(4) 개재물

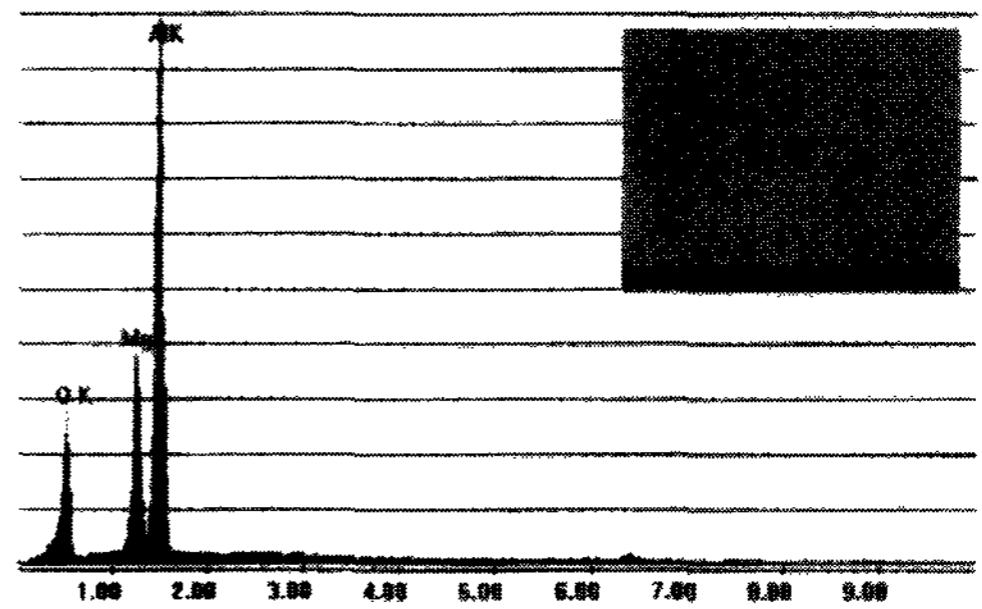
새도우마스크용 인바합금 내부에 존재하는 개재물의 성분을 조사하기 위해, 시편을 경면연마 후 EPMA(Electron Probe Micro Analyzer)를 사용하여 EDS 분석을 실시하였다. 그 결과를 <그림 7>에 보인다.

<그림 7(a)>는 개재물의 성분이 Si-rich의 Si-Mn-O계이며, MnSiO₂와 SiO₂로 이루어져 있음을 알 수가 있으며, <그림 7(b)>와 <그림 7(c)>는 Al-rich의 Al-Mn-O계이며, MgAl₂O₄와 Al₂O₃로 이루어져 있음을 알 수가 있다.

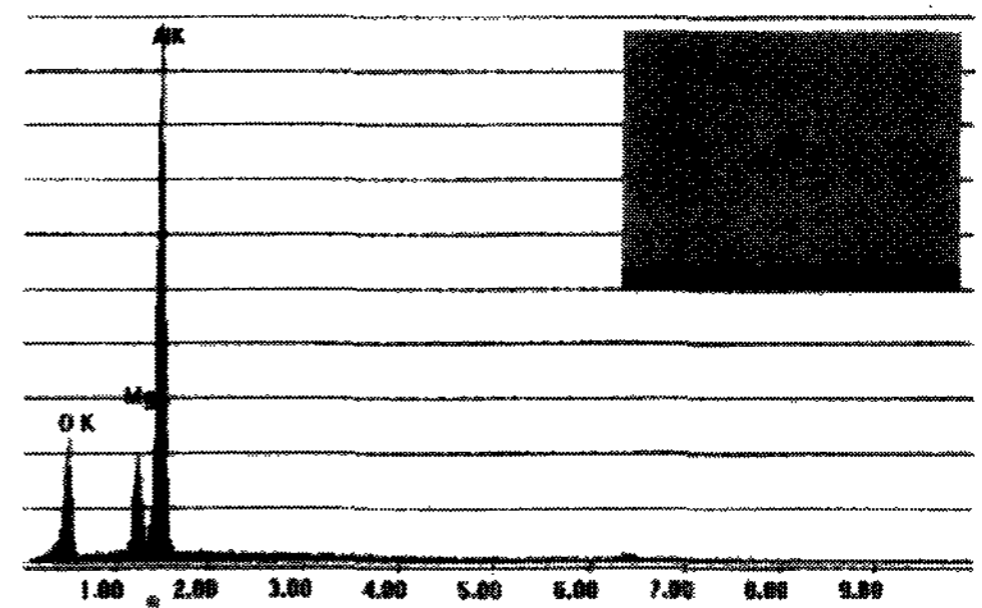
논문에서는 Fe-Ni 합금을 Si-Mn으로 복합탈



(a)



(b)



(c)

<그림 7> EDS analysis of inclusion in Invar alloys^[15]

산할 때, 개재물을 재료와 동일한 정도의 연성을 소유하는 SiO₂-MnO-Al₂O₃계의 조성으로 제어해야 하며, 강의 재질에 유해한 MgO-Al₂O₃계의 비연성 스피넬 개재물은 피하는 것이 필요하다고 한다.^[7]

또한, 고순도강 제조시 MgO계 내화물 용기 내에서 Al으로 탈산을 하게 되면, MgO, MgO-Al₂O₃, Al₂O₃가 생성한다고 한다.^[6]

새도우마스크에 형성되는 공경의 직경은 CDT의 경우 약 100 μm이며, 바람직한 공경을 형성하기 위해서는 개재물들이 모재 내부에 가능한 한

적어야 한다. 개재물이 많이 존재하게 되면 화학적인 에칭시 깊이/측면 방향으로의 에칭속도가 달라지므로 일정한 면적 내에 수십에서 수백만개의 일정한 공경을 형성할 수 없게 된다. 개재물이 강 중에 얼마나 존재하느냐, 어떻게 존재하느냐도 중요하지만, 어떠한 성분으로 구성되어 있는지도 중요한 문제도 작용할 수가 있다. 새도우마스크는 화학적인 에칭에 의해 형성되므로, 개재물과 에칭용액과의 반응성 또한 무시해서는 안되는 것이라 사료된다.

(4) 표면성분

새도우마스크용 인바합금의 표면성분을 조사하기 위해 AES Depth-profile을 실시하였다.

실험에 사용된 기기는 PHI 610 SAM이며, 0.3 μA의 beam current를 가지는 Ar ion으로 스퍼터링하면서 깊이방향으로 분석을 실시하였다. 이 때, 진공도는 5×10⁻⁸ Torr를 유지하면서, 분당 8 Å으로 스퍼터링을 실시하였다. 표면 조도로 인한 측정오차를 줄이기 위해 평탄부에 대해 가로, 세로 25 μm² 면적에 대하여 측정하였으며, 이 결과를 <그림 8>에 보인다.

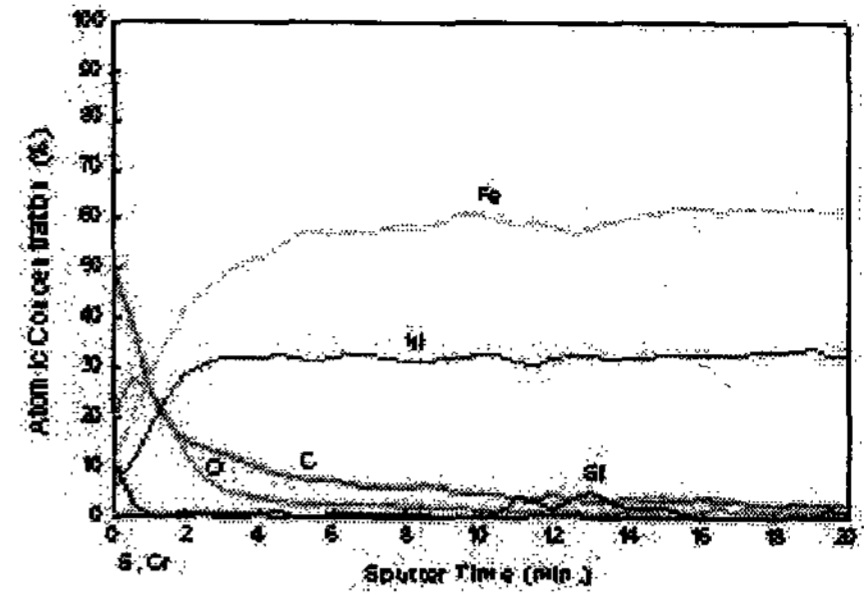
모든 시편에서 스퍼터링 시간이 증가할수록 Fe, Ni은 증가하는 경향을 보이는 반면에, 탄소와 산소는 감소하는 경향을 나타내고 있다.

특히, Ni의 경우를 살펴보면 스퍼터링 시간이 2분 부근에서 최고점을 나타낸 후 감소하는 경향을 나타내고 있는데, 이것은 표층 내부에 Ni 농화층이 생성된 것으로 추정된다.

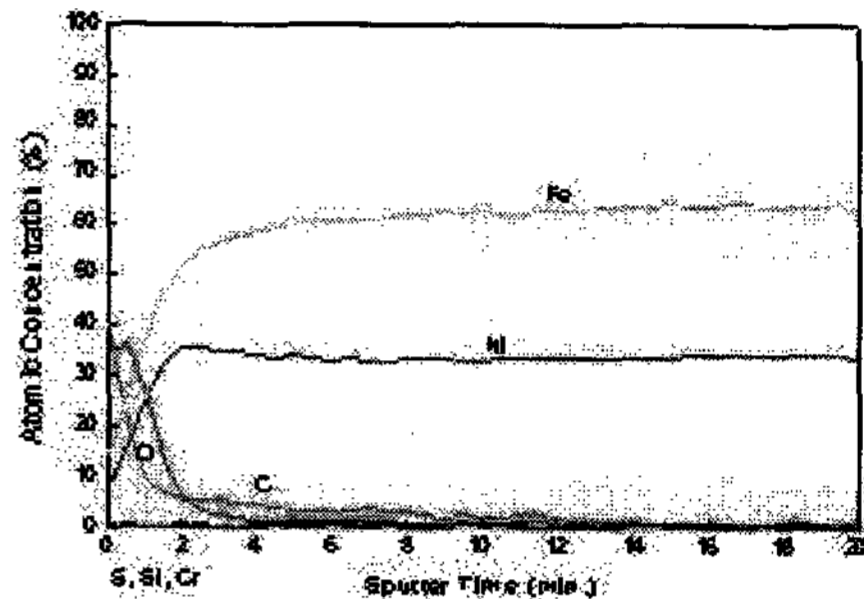
Kostad는 Fe-Ni합금의 산화시 Fe가 Ni보다 우선적으로 산화한다는 것과 일치함을 확인할 수 있었다.^[8,11,13] 새도우마스크용 소재에서 표면성분은 각 공정별 가장 먼저 접하는 부분이 표층인 것을 생각할 때 중요하게 생각되어야 한다.

<그림 9>는 스퍼터링 시간이 증가할수록 Fe/Ni비의 변화를 도시한 것이다. Fe/Ni비는 스퍼터링 1분까지는 계속 감소하다가 2분까지는 일정해지고 다시 증가하는 경향을 보이고 있다.

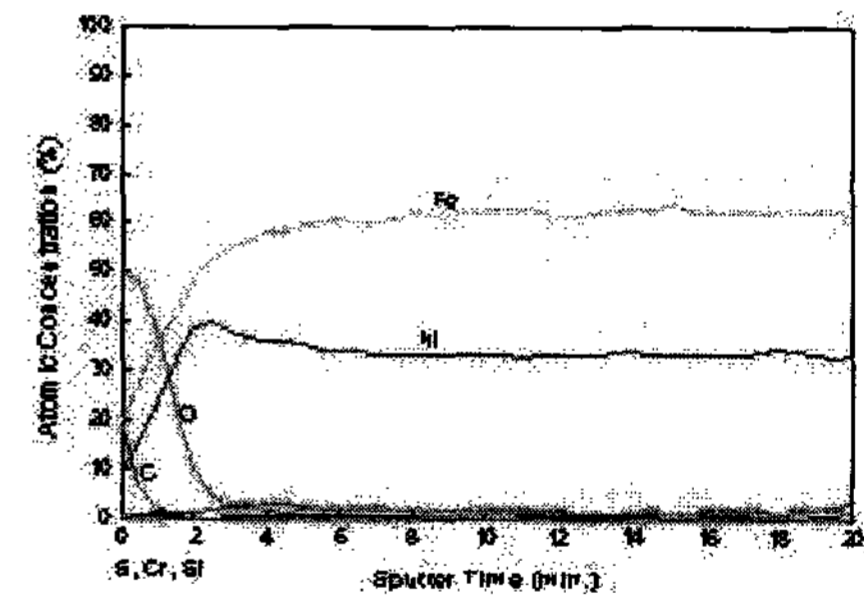
Fe/Ni비가 초기에 감소하였다가 증가하는 것은 Fe가 Ni보다 우선적으로 산화하였기 때문임



(a)

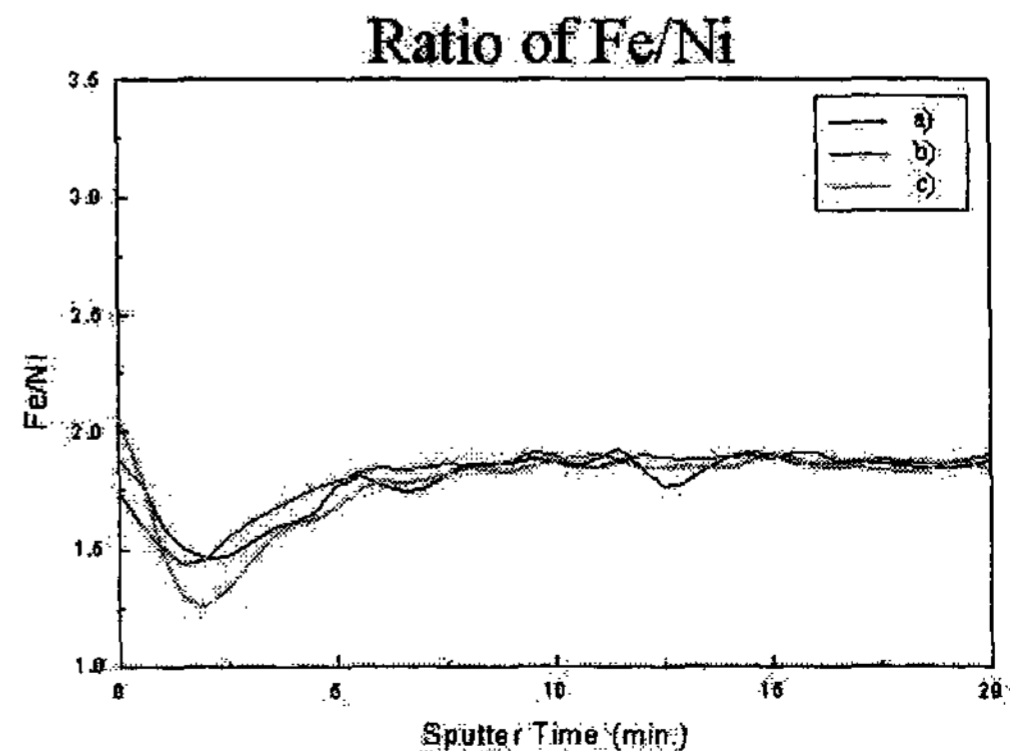


(b)



(c)

<그림 8> Auger Electron Analysis on the surface of Invar Alloys^[15]



<그림 9> Fe/Ni ratio of Invar Alloys^[15]

을 문헌에서 확인할 수가 있었다.^[8,9,11,13] 즉, 스퍼터링 초기에 Fe/Ni비가 감소하는 것은 Fe의 우선산화로 인한 표층 내부의 Ni 농화층이 생긴 것이라고 판단이 된다.

Fe-35wt% Ni 합금을 1210°C에서 고온 산화하였을 경우, 외부산화스케일의 주성분은 철 산화물이며, 내부 입계 산화물은 철 산화물주위에 Fe 고갈층과 Ni 농축층이 형성된다는 것으로 볼 때, 인바합금은 초기에 이미 Ni 농화층이 표층내부에 존재하고 있음을 알 수가 있다.^[9] 인바합금은 에칭이 어려운 합금이지만, 금속 Ni은 에칭용액(FeCl₃)과 반응성이 강하여 쉽게 에칭이 되는 것으로 알려져 있다.^[12]

3) 신소재

Braun관의 Flat化, 고정세화에 따라 소재제조업체에서는 열팽창이 거의 없으며, 고강도 특성을 갖는 다양한 소재가 현재 개발되고 있는 실정이다. 신소재는 크게 Invar계열과 AK 계열로 나눌 수가 있다. Invar계 신소재의 경우는 브라운관의 평면화 및 대형화에 따라 Drop 및 Doming에 우수한 소재가 개발되고 있다.

Invar 신소재는 기본 성분인 Fe, Ni 이외에 제3원소를 첨가하여 고용 강화 효과를 이용한 것으로서, 첨가원소로는 Co, Nb 및 기타 원소들이 있다. 이러한 원소들의 첨가는 기계적 특성을 향상시키고, Invar 합금에 비해 열팽창 계수를 더욱 저하시키는 역할로 작용한다. 하지만 고강도로 인해 Shadow Mask의 성형성이 곤란한 단점도 가지고 있다.

AK 계열의 신소재도 역시 브라운관의 추세에 따라 Creep특 성이 우수한 Tension용 소재로 개발이 진행되고 있다. 최근 브라운관의 추세가 평면화로 이동이 되고 있는데, 이러한 평면 브라운관의 제조방법은 마스크를 성형 하여 평면화하는 Formed type과 마스크를 성형하지 않고 평면화하는 Tension type이 있다. 이 중에서 AK 신소재는 Tension type에 사용하기 위해 개발이 진행되고 있다.

Tension type의 경우, 브라운관에 새도우마

스크가 장착될 때 강한 Tension을 부가하기 때문에 응력에 의한 변형이 작아야 하며, 브라운관 내부 온도변화에 대한 변화량도 적어야 한다. 이런 특성을 만족하기 위해서는 소재 특성 중 Creep 특성이 우수하여야 함을 알 수 있다.

Creep 특성을 향상시키기 위한 방법으로는 압하율을 증가시키는 가공 경화, 제3원소를 첨가하는 고용경화, 과포화고용체를 이용한 석출경화의 방법이 있다.

Invar 및 AK 계열의 신소재들은 향후 그 사용량이 증가할 것으로 사료되며, 소재공급업체에서도 그 중요성을 인식 하여 지속적인 소재개발을 추진하고 있는 실정이다.

III. 결 론

지금까지 CRT용으로 사용되고, 사용될 새도우마스크 소재에 대하여 간략하게 살펴보았다.

현재 주로 사용되는 CRT용 새도우마스크 재료는 알루미늄 킬드강과 인바합금이며, 인바합금은 그 사용량이 계속 증가하고 있으며, 알루미늄 킬드강은 계속 감소하고 있는 추세이다.

신소재는 계속적으로 소재 개발이 진행되고 있으며 향후 그 사용량이 증가할 것으로 예상된다.

이러한 새도우마스크용 소재들은 전량 수입에 의존하고 있기 때문에, 향후 고급강에 대한 국내에서의 지속적인 관심과 제조 또한 시급하게 추진되어야 할 것으로 사료된다.

참 고 문 헌

- [1] J. Wittenauer : The Invar Effect : A Centennial Symposium, The Minerals, Metals & Materials Society, (1997)
- [2] H. Saito : Physics and Application of Invar Alloys, Maruzen Comp., Tokyo (1978)
- [3] 정형진 : 저열팽창성 인바재료 개발 연구, 과학기술처 보고서, (1991)

- [4] 김희중, 한석희, 김기수, 이종현 : 저열팽창성 인바재료 개발연구(2), 과학기술처보고서 (1992)
- [5] 三原明, 平井良治 : Japan Patent, 昭和 61-250146 (1986)
- [6] 伊東 恭, et al. : 鐵と 鋼, 84, (1998) pp. 85
- [7] 西 隆之, et al. : 鐵と 鋼, 84, (1998) pp. 97
- [8] P. Kofstad : High Temperature Oxidation of Metals, John Wiley & Sons, INC., New York (1966), pp.36, pp.284
- [9] 이수찬, 이윤용, 이용득 : 대한금속학회지, Vol. 38, 3 (2000), pp.460
- [10] Keshra Sangwal : Etching of Crystals, North-Holland Physics Publishing, (1987)
- [11] G. Beranger, F. Duffaut, J. Morlet, J.-F. Tiers : The Iron-Nickel Alloys, Intercept Ltd, (1996)
- [12] Herbert H. Uhlig, R. Winston Revie : Corrosion and Corrosion Control, John Wiley & Sons, INC. , Canada, (1985)
- [13] D. L. Douglass : Oxidation of Metals and Alloys, American Society for Metals, (1971)
- [14] 백승철 : 인바 새도마스크 원판의 집합조각과 새도마스크용 천공판재의 성형해석, 서울대학교 대학원, 박사학위논문, (1995)
- [15] 최광혜 : 새도우마스크용 인바합금의 백반점 불량, 경북대학교 대학원, 석사학위논문, (2000)