

플라즈마 디스플레이 패널의 격벽형성의 에칭 메커니즘

정유진 · 전재삼 · 성우경 · 김형순[†]

[†]인하대학교 신소재공학부

Etching Mechanism of Barrier Ribs in Plasma Display Panel

Eugene Chong, Jaesam Jeon, Wookyung Sung and Hyungsun Kim[†]

[†]School of Materials Engineering, Inha University, Incheon, Korea

ABSTRACT

To produce a 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 several steps, dissolving a small amount of residual glass, taking out alumina fillers, and removing a cluster type of ZnO fillers and glass matrix.

Key Words : PDP(Plasma Display), Etching, Filler, Barrier Rib, Interface

1. 서 론

플라즈마 디스플레이 패널(PDP) 후면판의 구성부품인 격벽(barrier rib)은 플라즈마 방전공간을 제공하고, 형광체의 도포면적을 제공하며, 화소(red, green, blue)를 결정함과 동시에 화소간의 혼색을 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 공정 기술과 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 중 이다[2]. 초기에는 샌드블라스트 법과 스크린인쇄법을 많이 사용하였으나, 샌드블라스트 법의 경우 샌드의 회수문제와 샌드의 충격에

의한 격벽 손상의 단점을 갖고 있고, 스크린 인쇄법은 복잡한 공정과 고정세화를 위한 미세화가 힘들다는 단점이 있어 현재는 산을 이용한 화학적 에칭법을 채용하는 경우가 많다. 에칭법은 다양한 구조의 격벽을 형성할 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 550°C에서 저온 소결이 가능하고, 10-12 정도의 유전율을 만족하며, HNO₃에 의한 에칭공정을 고려한 BaO-ZnO-B₂O₃계에 Pb계에 상용적으로 적용되고 있는 필러(Al₂O₃, ZnO)를 첨가하여 제조하였다. 에칭반응이 진행되는 시간에 따라 유리 필러의 계면 변화와 산 에칭 특성을 평가하였다.

2. 실험방법

유리조성물을 제조하기 위하여 봉산염계 조성을 순도 높은 분말을 이용하여 제조하였으며, 균질한 시료의 혼합을 위하여 12시간 동안 볼 밀링을 행하였다. 혼합

[†]E-mail : kimhs@inha.ac.kr

된 분말은 1100~1300°C에서 1~3시간 동안 알루미늄이나 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 2 ton의 압력으로 유지시간 2 min으로 성형하였다. 전기로를 사용하여 580°C에서 30분간 성형체를 소성 하였으며, 소성체는 분말 X-선 회절분석기 (XRD, Rigaku, Japan)를 이용하여 소성체의 결정상 분석을 하였다.

산업체에서 격벽 형성시 사용하는 에칭법은 노즐 분사방식으로 압력, 시간, 온도 등의 변수를 제어하여 진행된다(Fig. 1). 실험을 위하여 침지 방식의 에칭법을 이용하여 시간에 따른 에칭 특성을 분석 하였다. 시편 준비는 표면을 연마하여 균질한 표면조도를 갖도록 하였다.

연마한 소성체는 에칭 특성을 관찰하기 위하여 에칭 시험기에서 중탕방식으로 수행 하였으며, 용출조건은 약 50°C의 증류수에서 테플론(teflon) 비커에 0.3 wt%의 질산(HNO₃) 수용액을 사용하여 용출실험을 하였다. 이때 소결체 표면을 전계방사형 주사현미경(FE-SEM, JSM-6700F, Japan)을 이용하여 소성 후 필러와 모우리의 계면반응을 관찰하였다.

3. 시험결과 및 고찰

3.1. 소결체의 미세구조

필러와 유리의 복합체에서 소성 후 결정상이 모우리

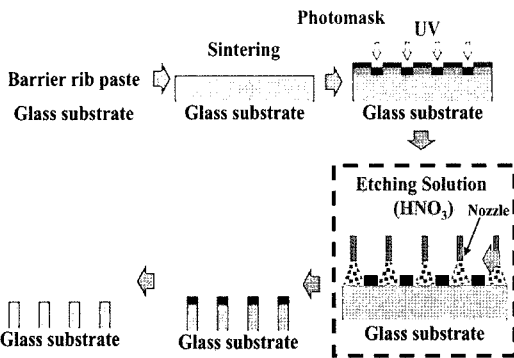


Fig. 1. Process of barrier rib by etching method.

와 필러 주위에서 각 각 나타났다(Fig 2). 모우리와 필러(ZnO)가 반응하여 생성된 C1(밝은 회색)이라는 결

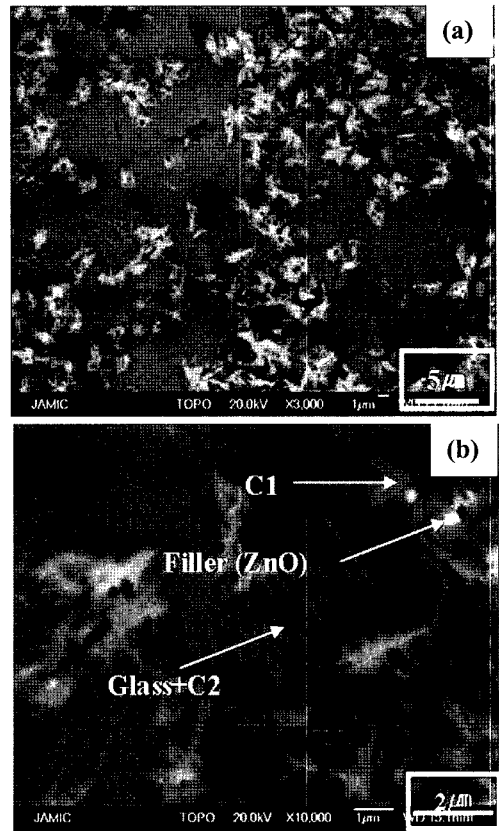


Fig. 2. SEM microstructure of fired bodies at 580 for 30 min. SEM photos show crystallines (C1 and C2), ZnO filler and glass phases.

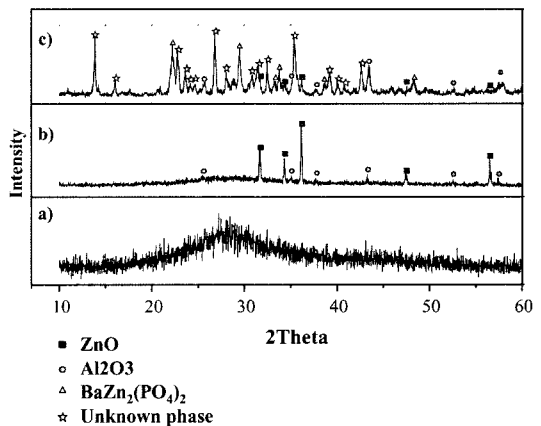


Fig. 3. XRD (a) raw material (glass), (b) raw material (glass+filler), (c) 580 for 30 min.

정상이 ZnO(흰색) 필러 주변에서 성장하는 것이 보인다. 잔류유리 영역으로 추정되는 부분에서는 결정상인 C2(зел은 회색)는 침상조직으로 생성되었다.

Fig. 2의 결정상을 찾기 위해 XRD 분석을 하였다(Fig 3). 모유리의 비정질상(Fig 3a)과 필러를 혼합하였을 때는 결정상으로 필러(Al_2O_3 , ZnO)만 나타났다(Fig 3b).

그러나 소성체에서는 새로운 $BaZn_2(PO_4)_2$ 과 미지의상이 생겨났는데, 이중 $BaZn_2(PO_4)_2$ 상은 Fig 2의 C1에 상응하며 미지상은 C2(зел은 회색)로 추정된다. 또한 필러로 첨가한 소량의 Al_2O_3 는 모유리와 반응하지 않은 상태로 XRD 결과에 나타났다(Fig 3c).

3.2 에칭 메커니즘

에칭메커니즘을 자세히 알아보기 위하여 에칭시간을 달리하여 복합체에 에칭을 실시하였다. Fig. 4에 나타난 에칭된 소결체의 표면을 소결체(Fig 2)와 비교하였다. 에칭이 진행될수록 유리질이 에칭되면서 필러(Al_2O_3)가 빠져나가(Fig 4. a,b) 기공을 형성하고, 모유리와 결정상 C2가 용출되면서, 결정상 C1이 구상형태로 나타났다 (Fig. 4. a,c,e) 에칭 시간이 길어질수록 결

정상 C1이 떨어져나가고 (Fig 4. b, d, f) 이런 현상은 에칭 시간이 진행되면서 지속적으로 반복되는 것으로 보인다. 시간에 따른 세라믹 복합체의 에칭 현상을 Fig. 4를 참고하여 모식화 하였다(Fig 5).

표면 연마가 된 소결체는 필러(Al_2O_3)와 결정상이 모유리가 바탕이 되어 밀도있는 표면을 형성한다. Fig. 5(b) 에칭이 시작되면, 표면에서 잔류유리부분이 먼저 용출이되고, 필러(Al_2O_3)와 결정상이 노출된다(Fig. 4). 필러(Al_2O_3)가 빠져나가고 결정상에서도 용출이 일어난다(Fig. 5c). 표면에서 다시 모유리 부분이 들어나고, 필러(Al_2O_3) 빠진 자리에서 용출이 일어난다(Fig. 5d). 즉, 격벽이 에칭되는 현상은 유리질 부분에서 에칭과 함께 ZnO 필러와 유리가 반응하여 생성된 결정상이 용출되어 필러 주위가 떨어져 나오는 것으로 보인다.

4. 결 론

격벽 형성을 위한 에칭 메커니즘 실험으로 세라믹 복합체에서의 필러(ZnO , Al_2O_3)의 영향에 대해 알 수 있었다. 모유리와 필러(ZnO)가 반응하여 결정상을 발생하지만, Al_2O_3 와는 반응하지 않는다. 에칭현상을 통해 소결체의 모유리와 잔류유리 영역에 형성된 결정상은 용출되지만, Al_2O_3 필러와 필러(ZnO)와 반응한 결정상 ($BaZn_2(PO_4)_2$)은 용출되지 않는 것으로 보인다. 일차적으로 표면에는 에칭된 모유리와 결정상 ($BaZn_2(PO_4)_2$)이었으나, 모유리의 용출이 진행될수록 필러(Al_2O_3)와 형성된 결정상 ($BaZn_2(PO_4)_2$)은 떨어져 나갔다. 따라서, 실제 에칭공정에서는 유리질의 용출에 의

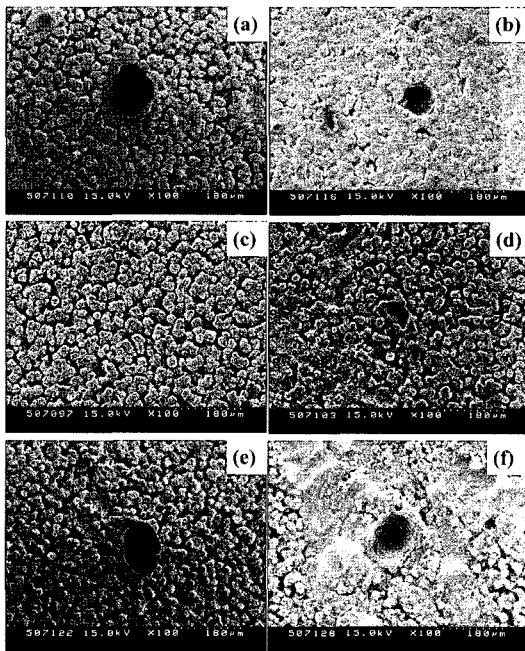


Fig. 4. Microstructure of etched samples (at 580 for 30 min); The etching test was carried out in HNO_3 solution at 50 for a)10, b) 20, c) 30, d) 40, e) 50 and f) 60 min.

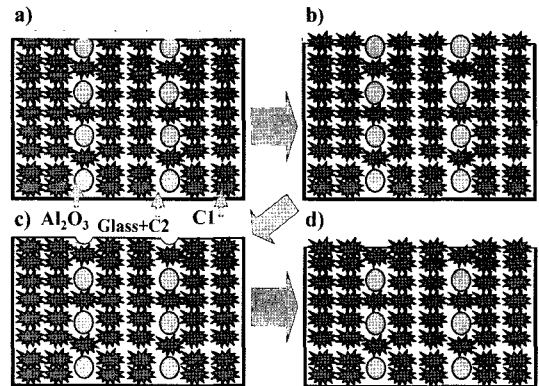


Fig. 5. Schematic diagram showing etching phenomenon: When the etching begins, the glass matrix is etched, but, Al_2O_3 and C1 are not etched (a). As the etching time increases, the Al_2O_3 and C1 is rapidly leached compared to the glass matrix (c).

해 결정상($\text{BaZn}_2(\text{PO}_4)_2$)과 필러(Al_2O_3)가 짧은 시간에 떨어져 나가 패턴을 형성한다고 본다. 차후에는 에칭액의 농도와 온도 조건 그리고 노즐의 압력을 달리하여 실제 에칭공정과 비슷한 조건에서 복합체를 그린 시트상태로 제작하여 에칭을 평가하는 연구가 이루어질 것이다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부 차세대 성장동력 신기술 개발 산업지원으로 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 21-27 (2003).
2. Y. S. Kim, "The Prospects for the Formation Techni-
cal of Barrier Ribs of PDP Real Panel", Kor. J. Information Display., Vol. 2, No. 6, pp. 43 (2001).
3. J. S. Jeon, E. G. Chong and H. S. Kim, "Relationship Between Coefficient of Thermal Expansion and Glass Transition Temperature in Phosphate Glasses", J. Kor. Ceram. Soc., Vol. 40, No. 11, pp. 1127 (2003).
4. J. S. Jeon, E. G. Chong and H. S. Kim, " HNO_3 Etching Properties of $\text{BaO-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO-P}_2\text{O}_5$ system of barrier ribs in PDP", Kor. J. Mat. Res., Vol. 16, No. 4, pp. 254 (2006).
5. A. Chahine, M. Et-tabirou, J.L. Pascal, "FTIR and Raman spectra of the $\text{Na}_2\text{O-CuO-Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ glasses", Materials Letters 58, 2776-2780 (2004).
6. É. Bekaert, L. Montagne, L. Delevoeye, G. Palavit, B. Revel, "Structure and properties of x SnO-(100-x) P_2O_5 glasses", C. R. Chimie 7, 377-382 (2004).
7. K. Suzuya, D. L. Price, C. K. Loong, W. Martin, "Structure of vitreous P_2O_5 and alkali phosphate glasses", Journal of Non-Crystalline Solids 232±234, 650±657 (1998).