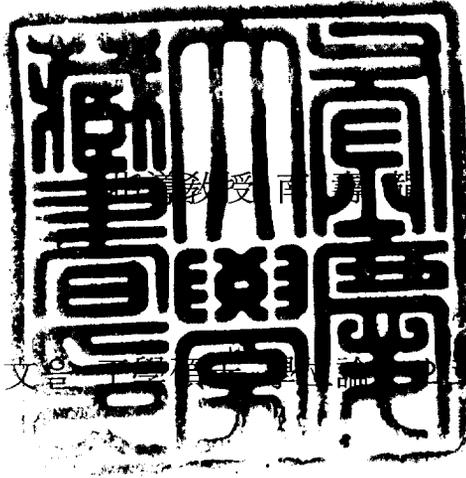


工學碩士學位論文

PET mold 법에 의한 waffle-type PDP용
격벽형성에 대한 연구



이 論文을 2006年 2月 2日 提出함.

2006年 2月

釜慶大學校 大學院

印刷工學科

李明洙

李明洙의 工學碩士 學位論文을 認准함

2006年 2月 24日

主 審 理學博士 李 相 南
委 員 工學博士 尹 鐘 太
委 員 工學博士 南 壽 龍



목 차

목차	i
List of figures	iii
List of tables	iv
Abstract	v
1. 서 론	1
2. 이 론	2
2-1. PDP의 원리	3
2-2. PDP 격벽	4
2-2-1. 격벽의 구조	5
2-2-2. 격벽의 제조 공정	5
2-3. UV 경화 시스템	7
2-4. UV 경화 기술	8
2-5. UV 경화 반응	10
2-6. Imprinting법	10
2-7. 세라믹의 소성	11
3. 실 험	12
3-1. 시료	12
3-1-1. 세라믹	12
3-1-2. 레진	13
3-1-3. 모노머	14
3-1-4. 광중합개시제	14
3-1-5. 첨가제	15
3-2. PET, PDMS mold	18
3-3. 페이스트 제조 공정	19

3-4. 격벽 형성 공정	20
3-4-1. 경화 조건	21
3-4-2. 소성	21
4. 결과 및 고찰	23
4-1. 각 시료의 소성 특성	23
4-1-1. 세라믹에 따른 소성 특성	23
4-1-2. 아크릴 레진의 소성 특성	24
4-1-3. 광개시제의 소성 특성	25
4-2. 페이스트 점도에 따른 Pattern 형성과 소성 특성	36
4-3. 몰드 재질에 따른 소성 특성	33
4-4. 소성 결과	35
5. 결 론	36
참고문헌	37

List of figures

Fig. 1. Structure of PDP	3
Fig. 2. Structure of PDP barrier rib	4
Fig. 3. Comparative manufacture methods of barrier rib	6
Fig. 4. Classification of UV	8
Fig. 5. SEM of Ceramic	13
Fig. 6. Viscosity of acryl resin	14
Fig. 7. UV spectrum of various photo initiator	17
Fig. 8. PDMS Image by Video Microscope	18
Fig. 9. Size of PET mold	19
Fig. 10. Manufacture process of PDP barrier rib paste	20
Fig. 11. Manufacture process of PDP barrier rib	21
Fig. 12. Sintering profile	22
Fig. 13. Thermal property of ceramic	23
Fig. 14. Thermal properties of pastes condition	24
Fig. 15. Before sintering.	26
Fig. 16. After sintering	26
Fig. 17. Rheology of formulation A	28
Fig. 18. Viscosity 1,000~2,000cps	29
Fig. 19. Rheology of formulation B	30
Fig. 20. Viscosity 15,000~20,000cps	31
Fig. 21. Rheology of formulation C	32
Fig. 22. Viscosity 5,000~8,000cps	33
Fig. 23. Comparative images by mold types after sintering	34
Fig. 24. PDP barrier rib by PET mold	35

List of tables

Table 1. Comparison of various UV system.	9
Table 2. UV radical reaction	10
Table 3. XRF data of ceramic	13
Table 4. Chemical formula and properties of monomers	15
Table 5. Molecular formula of monomers	16
Table 6. Molecular formula of photoinitiator	17
Table 7. Residual hydroxylcarbon wt% of photoinitiators after calcination at 470°C for 20min	25
Table 8. Recipe of ceramic paste containing binder and ceramic	27

A Study of Waffle-Type Barrier Rip for PDP by PET Mold

Myung-Su Lee

Dept. of Graphic Arts Engineering, Graduate School,

Pukyong National University

Abstract

A plasma display panel is a self-emitting display device that provides light through discharges. Recently, the production of high-density PDP became possible due to the development of manufacturing and driving technology. When PDP is compared with other display devices, it has many benefits including a large screen, a slim body and a wide-viewing angle. Customers are eager to acquire such a display. They demand a larger scale, low cost, higher quality, and high-density display unit.

PDP barrier-rib structure is formed using the roll-pressing method with a reusable PET mold fabricated by the proposed UV process. This is a very simple and inexpensive method consisting of printing the barrier-rib paste, drying, sintering. Consequently, by combining the UV process and roll-pressing processes, the desired barrier-rib shapes can be made with a high aspect ratio and various dimensions. The combination of the UV process and roll-pressing processes also demonstrates the possibility of achieving two major goals in the

barrier-rib processes developing a barrier-rib structure with a high aspect ratio that can be applied to high-definition televisions, and reducing the manufacturing cost.

This study present a new formation technology for PDP barrier-rib structure that we can obtain a barrier-rib with a high aspect ratio and reduce the manufacturing cost.

1. 서론

최근 현대 사회는 정보화 사회로 급속히 변화하였으며 그에 따라 각종 미디어와 디스플레이 장치 또한 발전을 거듭하였다. 디스플레이 시장은 국내의 IT 산업을 이끌어가는 대표 산업이며 현재 나온 많은 디스플레이 장치 중에서도 PDP는 LCD, 프로젝션 디스플레이 등의 비약적인 기술발전으로 인한 치열한 경쟁 속에서도 지속적인 기술발전을 거듭하고 있다.

PDP는 Plasma display panel의 약자로 상판과 하판 사이에 불활성 기체를 봉지하고 전기적 신호에 의해 플라즈마를 발생시켜 하판에 도포되어있는 형광체에 자극을 주어 가시광선을 방출하는 것을 원리로 하는 디스플레이의 일종이다. 또한 PDP는 자발광 디스플레이로서 CRT에 버금가는 밝기, 선명성, 넓은 시야각, 색재현력 등의 장점을 가지고 있으며 현재에도 소비전력, 발광효율, 감성화질 등의 향상에 노력을 경주하고 있다.

하지만 이러한 PDP는 고가에 속하는 디스플레이 장치 중 하나이며 그 원인 중 가장 큰 문제로 공정 상의 수율이 높지 못하다는 것이다. 특히 PDP용 격벽의 경우 화질을 결정하는 항목으로 휘도, 명암비, 계조 표현력, 동화 의사, 윤곽노이즈 저감, 해상도까지의 전반적인 성능에 관여하나 그 제조 과정에 있어서 아직까지도 까다롭고 복잡한 공정으로 인하여 PDP의 수율에 큰 영향을 미치고 있으며 이러한 문제점들은 앞서 말한 LCD, Projection TV 등 다른 디스플레이 장치들과의 대결에서 치명적인 단점이 됨과 동시에 PDP의 보급률에도 악영향을 미치고 있는 원인이 되고 있다.

본 연구에서는 이러한 문제점들은 해결하기 위하여 PDP용 페이스트를 제조하고 PET, PDMS 몰드법을 사용하여 패터низ하며 이를 380℃, 550℃에서 소성하여 바인더 성분을 제거하는 것을 본 연구의 목표로 하였다.

2. 이론

PDP는 기체 방전 시에 생성된 플라즈마를 이용하여 화상을 표시하는 표시소자로서, 기체 방전 표시(gas discharge display) 소자라고도 부른다. PDP는 상판과 하판 사이에 Kr, Xe 등의 방전 기체를 충전하고, 기체 방전을 통해 발생한 진공자외선이 적색(R), 녹색(G), 청색(B) 형광체를 여기하여 가시광선을 발생시킨다.

PDP는 직류(DC)형과 교류(AC)형으로 구분이 되는데, DC형은 플라즈마를 형성하기 위해 외부에서 가해주는 전압인가를 위해 사용되는 전극이 플라즈마에 직접 노출되어 전도전류가 전극을 통해 직접 흐르도록 하는 방식으로, 구조가 비교적 간단한 장점이 있으나 전극이 방전 공간에 노출이 되어 전류제한을 위한 외부저항을 구비해야 하는 단점이 있다.

AC형은 전극이 유전체로 덮여 있어 직접 노출되지 않아 변위전류가 흐르도록 하는 방식으로, 유전체로 전극을 덮어 자연적 전류제한을 할 수 있어 방전 시 이온충격으로부터 전극이 보호되어 DC형에 비해 수명이 길다. AC형은 방전 셀의전극 구조에 따라 다시 대향방전형과 면방전형으로 나뉘어 진다. 대향방전형은 형광체가 이온충격에 의한 형광체 열화로 인해 수명이 단축되는 문제가 있고, 면방전형은 방전을 형광체 반대편면으로 모아 열화를 최소화함으로써 대향형 구조의 문제점을 극복하였다. 현재 대부분의 PDP에서 이 방식을 채택하고 있다.¹⁾²⁾

한편, 다양한 평판 디스플레이 중에서도 PDP는 박형, 대화면의 구현이 용이하여 증권거래소의 현황게시판, 화상회의용 디스플레이, 그리고 최근 대화면의 벽걸이 TV에 이르기까지 이용 분야가 증대되고 있는 추세이다.

2-1. PDP의 원리

일반적인 칼라 PDP는 상부구조와 하부구조로 구성되는데, 상부구조는 상부 기판과, 상기 상판글라스에 형성되는 유지전극과, 상기 유지전극 방전 시에 발생한 표면전하를 유지하기 위한 유전체층과, 보호층으로 이루어지고, 하부구조는 하부기판과, 상기 하판글라스 상에 형성되는 어드레스전극(6)과, 상기 상판글라스와 하판글라스 사이에는 표면에 형광체가 도포된 격벽으로 이루어진다. 그리고 상기 유지전극과 어드레스전극이 교차하는 지점에서 셀(Cell)을 형성하는데, 이러한 셀들이 모여서 하나의 PDP를 구성하게 된다.

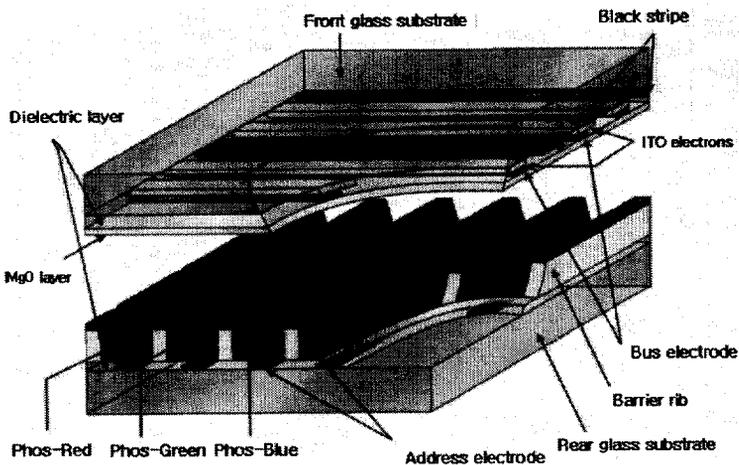


Fig. 1. Structure of PDP.

이와 같이 구성되는 PDP는 초기 기동 시에 유지전극 양단간에 전압을 가하면 방전이 일어나서 유전층이나 하부기판의 격벽 표면에 형성된 전하를 소거하게 되며, 모든 방전셀은 균일한 전하의 분포를 가지게 된다. 즉, 방전 공간 내부표면에 전하를 보유하고 있지 않게 된다.

다음의 어드레싱 시에는 유지전극과 어드레스전극에 어드레스 방전전압이 공급되면 어드레스전극과 유지전극사이에 어드레스방전이 일어나 해당 방전 공

간 내부에 주입된 방전가스가 전자와 이온으로 전리되면서 자외선이 방출되고, 상기 자외선에 의해 방전 공간 내부 면에 형성된 형광체가 여기되어 가시광선이 방출되면서 화상을 표시하게 되는 것이다.

2-2. PDP 격벽

Fig. 2는 면방전형 AC PDP의 단면도이다. 면방전형 AC PDP는 배면기판, 어드레스 전극, 백색 유전체, 격벽 등이 배면판을 이루며, 전면기판, 투명 전극, 버스 전극, 투명 유전체, 유전체 보호막, 블랙 스트라이프(black stripe) 등이 전면판을 이룬다. 또한, PDP에서 색상을 구현하기 위한 형광체(R, G, B)는 투과형의 경우는 전면판에, 반사형의 경우는 도시된 바와 같이 배면판의 격벽 사이에 배치된다.

이 중에서 격벽은 50~80 μm 내외의 선폭을 가진 3차원 구조를 이루고 있기 때문에 그 형성 공정이 까다롭다. 현재 PDP의 격벽 형성 공정으로는 스크린 인쇄법(Screen printing method), 샌드 블라스트법(Sand blast method), 사진식각법(Photolithography), 금형법(Press method), LTCC-M법(Low Temperature Co-fired Ceramic on Metal) 등이 알려져 있다.

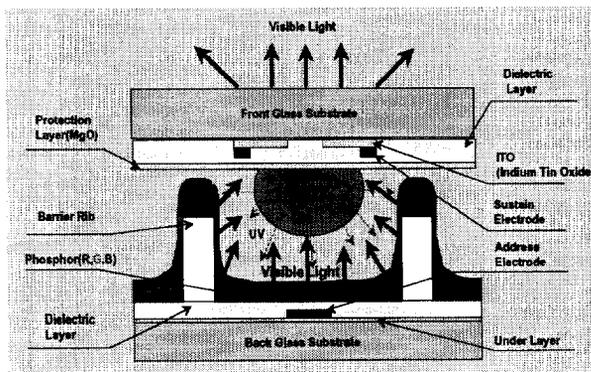


Fig. 2. Structure of PDP barrier rib.

2-2-1. 격벽의 구조

PDP는 초기 기동 시에 유지전극 양단간에 전압을 가하면 방전이 일어나서 유전층이나 하부기판의 격벽표면에 형성된 전하를 소거하게 되며, 모든 방전 셀은 균일한 전하의 분포를 가지게 된다. 즉, 방전 공간 내부표면에 전하를 보유하고 있지 않게 된다.

다음의 어드레싱 시에는 유지전극과 어드레스전극에 어드레스 방전전압이 공급되면 어드레스전극과 유지전극 사이에 어드레스방전이 일어나 해당 방전공간 내부에 주입된 방전가스가 전자와 이온으로 전리되면서 자외선이 방출되고, 상기 자외선에 의해 방전 공간 내부 면에 형성된 형광체가 여기되어 가시광선이 방출되면서 화상을 표시하게 되는 것이다.

그러나 일반적으로 적, 녹, 청(R,G,B)의 형광체에서 발광되는 빛은 동일한 공간에서도 조금씩 휘도차이를 나타내게 되는데, 종래 격벽은 동일한 피치를 유지함으로 종래 R, G, B의 방전공간에서는 $G > R > B$ 로 표시되는 휘도차이가 발생하게 되며 이는 PDP의 화이트유니포머티(white uniformity) 저하를 초래하게 되는 문제점이 있다.

2-2-2. 격벽의 제조 공정

스크린 인쇄법은 스크린 마스크(screen mask)를 이용하여 원하는 패턴(pattern) 인쇄 및 건조 과정을 수회 반복하는 방법이다. 이러한 스크린 인쇄법은 원하는 격벽 높이를 얻기까지 여러 차례 반복 인쇄를 수행해야 하기 때문에 격벽의 기울어짐, 격벽의 높이 편차에 따른 방전 특성의 불안정 및 형광체 형성 시 균일성 저하, 스크린 마스크 메쉬(screen mask mesh) 자국 등이 문제점으로 지적되어 재현성 불량에 따른 수율 저하가 예상되며, 스크린 마스크의 한계로 인해 고정세 패턴의 제작이 상당히 어려운 단점이 있다.

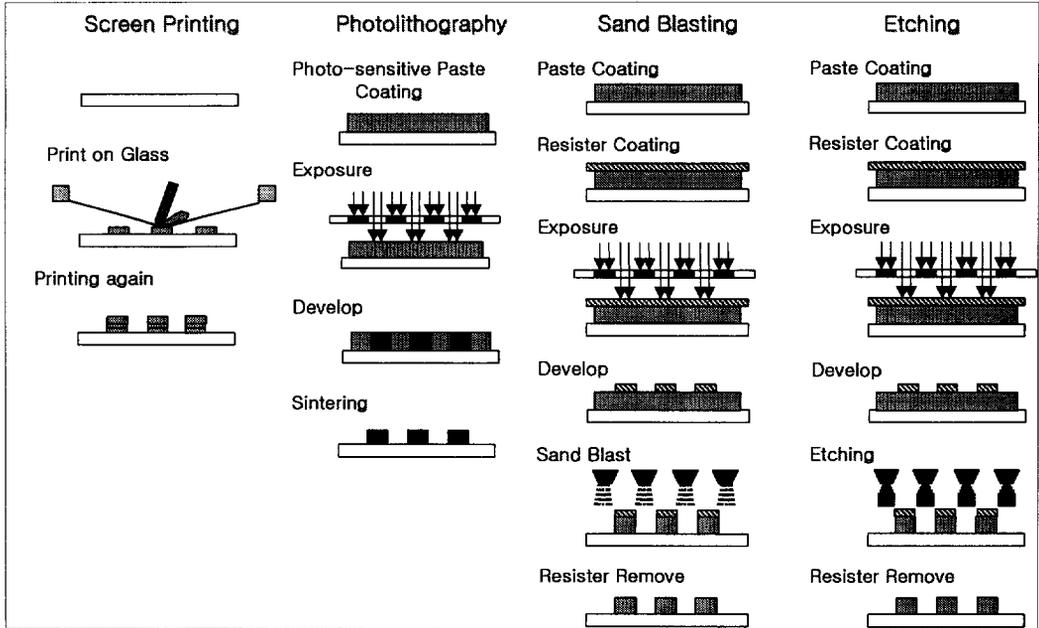


Fig. 3. Comparative manufacture methods of barrier rib.

즉, 종래의 인쇄법으로 격벽을 형성하고자 할 때, 전술한 바와 같이 원하는 높이에 이를 때까지 인쇄 및 건조 과정을 여러 차례 반복해야 하는데, 이러한 과정은 많은 시간을 필요로 하기 때문에 생산성이 떨어질 뿐만 아니라, 시간의 흐름에 따라 스크린 마스크의 장력(tension), 페이스트의 특성 등이 변할 수 있으며 정렬 후에도 처음 위치에 똑바로 인쇄가 되지 않는 문제점이 있다. 참고적으로, 1회 인쇄 시 형성되는 격벽의 높이는 대략 15~25 μm 정도이며, 원하는 격벽의 높이는 보통 100~200 μm 에 달한다. 또한 마스크 제작 과정에서 발생한 무늬 얼룩 때문에 인쇄 시 격벽의 평탄성이 나빠질 수 있으며, 이는 형광체 형성에 영향을 미칠 뿐만 아니라 화상 구현 시 불안정한 방전을 일으키는 원인이 되고 있다. 아울러 마스크 패턴 폭과 스크린 메쉬의 한계 등으

로 인쇄가 가능한 패턴의 폭이 제한되어 고정세, 고화질의 패넬을 제작하는데 걸림돌로 지적되고 있다.

샌드블라스트법은 격벽 페이스트를 300~400 μm 두께로 도포 및 건조시킨 후 내산당성을 가지는 드라이 필름 레지스트(dry film resist, DFR)를 라미네이팅(laminating)하고 노광 및 현상 공정을 통해 이를 패터닝한 다음, 그 패턴을 마스크로 사용하여 격벽 페이스트를 미세한 연마제 알갱이로 깎아 내는 공정이다. 이러한 샌드블라스트법은 인쇄법에 비해 고정세의 격벽 형성이 가능한 장점이 있으나, 공정이 복잡하고 재료 손실이 많으며, 샌드블라스트 과정에서 생성된 분말 혼합물의 분리가 쉽지 않고 공해 물질이기 때문에 비환경친화적이라는 문제점이 있다. 무엇보다도 샌드블라스트 과정에서 유리기판에 유발되는 물리적인 충격이 크기 때문에 후속 소성 과정에서 격벽에 균열이 발생하는 것이 단점으로 지적되고 있다.

사진식각법은 감광성 격벽 페이스트를 도포 및 건조한 다음 포토마스크를 사용하여 노광한 후 비노광 부분의 페이스트를 현상액으로 선택적으로 용해시켜 제거하는 공정이다. 이러한 사진식각법은 정밀한 치수 조절이 가능한 장점이 있는 반면, 페이스트의 손실이 크고, 감광성 격벽 페이스트의 하부까지 감광이 어렵기 때문에 100 μm 이상 높이의 격벽 형성이 곤란하다는 단점이 있다.³⁾

2-3. UV 경화 시스템

자외선(Ultra-Violet, UV)을 파장에 따라서 분류하면 Fig.4와 같다. 자외선은 400nm에서 100nm까지의 전자파로서 근자외선과 원자외선으로 나눈다. 자외선 중에서 280~310nm사이의 빛은 동물 체내에 비타민 D를 생성시키는 작용을 하기 때문에 건강선이라고 한다. 200~280nm의 자외선은 대장균과 같은 식품위생상 유해한 균을 살균하는 역할을 하기 때문에 살균선이라고 한다.

100~200nm의 자외선은 자신이 가지고 있는 에너지를 산소에 부여하여 오존(O₃)을 형성시키는 작용을 한다. 따라서 이 파장영역의 자외선은 공기 중에서는 멀리 갈 수 없기 때문에 진공상태가 아니면 이용 불가능하므로 진공 자외선이라고 한다. 실제로 자외선 경화형 수지를 경화시키는 데는 200~400nm의 파장영역이 사용된다.⁴

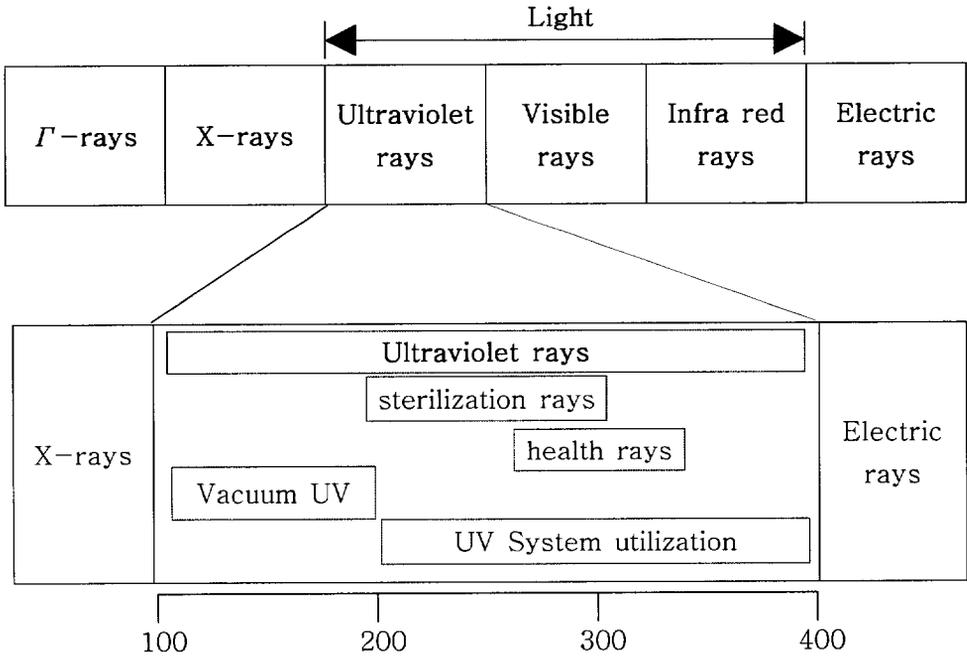


Fig. 4. Classification of UV.

2-4. UV 경화 기술

자외선 경화 시스템의 특징으로는 다음과 같은 것이 있다.

- ①경화시간이 상당히 짧기 때문에 고 생산성을 얻을 수 있다.
- ②열경화 시스템에 비해서 소비 에너지가 작기 때문에 효율적인 시스템이다.
- ③비 가열 시스템이므로 종이나 플라스틱과 같이 열에 약한 소재에도 적용할 수 있다.

④경화설비가 소형이므로 공간절약이 가능하다.

⑤용제를 사용하지 않는 도료나 잉크를 제조할 수 있으므로 공해문제가 발생하지 않는다.

상기와 같은 특징을 가지고 있기 때문에 자외선 경화 시스템은 표면 코팅제, 잉크, 접착제, 기타 기능성 재료 분야에 이용되고 있다.⁵⁾

일반적으로 많이 사용되고 있는 4가지 비교하면 Table 1과 같다.

Table 1. Comparison of various UV system.

Curing System	hrating	IR	UV	EB
curing	210℃×10min	210℃×4min	80 W/cm×6 lamp(10eV)	300keV, 67mA, 5Mrad
conveyor speed (m/min)	2	5	10	24
lamp length(m)	20	20	3	5
base area(m ²)	30	30	5	10
curing area(m ² /h)	190	475	950	2280
require (kcal/m ²)	640+a	350+a	63	23

a: loss calorie from duct

모노머(monomer), 올리고머(prepolymer), 중합 개시제(photoinitiator), 중합 촉진제(중감제), 기타 첨가제로 이루어져 있으며, 잉크나 도료의 경우에는 안료가 첨가된다. 그리고 용도에 따라서 이들 성분을 적당한 비율로 혼합하여 사용된다.

2-5. UV 경화 반응

UV 경화 메카니즘은 라디칼반응과 양이온 반응으로 크게 구분 할 수 있으며 라디칼 반응의 경우 UV에 의해 광개시제가 활성화되어 자유 라디칼이 생성되고, 계속적으로 라디칼은 반응형 올리고머, 모노머를 활성화시켜 거대한 망상 구조를 형성시킨 다음, 정지 반응을 통해 경화 반응이 종료된다. UV에 의한 라디칼 반응 메카니즘은 개시, 성장, 연쇄 반응 및 정지 반응으로 진행된다. Table 2는 단계별 라디칼 반응에 대한 것이다.⁶⁾

Table 2. UV radical reaction.

release reaction	$\text{PI} \longrightarrow \text{PI}^*$ $\text{PI}^* \longrightarrow \text{P} + \text{I}$ $\text{PI}^* + \text{RH} \longrightarrow \text{PI} + \text{R}$ $\text{I} + \text{A} \longrightarrow \text{PI}^+ + \text{A}^-$
growth reaction	$\text{I} + \text{M} \longrightarrow \text{IM}$ $\text{IM} + \text{M} \longrightarrow \text{IM}_2$ $\text{IM}_n + \text{M} \longrightarrow \text{IM}_{n+1}$
chain reaction	$\text{IM}_{n+1} + \text{T} \longrightarrow \text{IM}_{n+1} + \text{T}$ $\text{T} + \text{M}_m \longrightarrow \text{T}-\text{M}_m$
suspension reaction	$\text{IM}_{n+1}-\text{T} + \text{IM}_n \longrightarrow \text{IM}_{n+1}-\text{T}-\text{IM}_n$ $\text{IM}_{n+1}-\text{T} + \text{IM}_n \longrightarrow \text{IM}_{n+1} + \text{T}-\text{IM}_n$

2-6. Imprinting법

임프린트는 초미세 가공인 나노 가공(1~100nm)을 실현하기 위해 제안된 기술로 기판 위에 열가소성 수지나 광경화성 수지를 도포한 다음 UV, EB를 이

용, 나노 크기의 몰드로 압력을 가해 경화시켜 패턴을 전사하는 기술을 말한다.

임프린트 기술을 활용하면 현재 반도체공정에서 사용하는 사진현상 방식의 미세화 한계점을 극복하고 도장 찍듯 간단하게 나노구조물을 제작할 수 있게 된다.

또한 나노 임프린트 기술을 활용하면 현재 100nm급인 미세 공정이 10nm급으로 향상돼 차세대 반도체 분야의 기술 발전이 촉진될 것이다. 특히 나노 임프린트 기술은 차세대 반도체 및 평판디스플레이용 회로 형성 기술로 인정되고 있기도 하다.

2-7. 세라믹의 소성

소성 단계에 있어서는 350 내지 650℃의 온도에서 5 내지 120분 동안 소성로에서 소성

할 수 있으나, 400 내지 520℃의 온도에서 30 내지 90분간에 걸쳐 소성을 하는 것이 바람직하다. 만일 소성 온도가 낮거나 소성 시간이 짧은 경우 패턴된 형광막에 바인더 고분자의 제거가 어렵고 소성 온도가 너무 높거나 소성 시간이 긴 경우는 세라믹의 열화가 발생할 우려가 있다. 또한 PbO, SiO₂, B₂O₃, Li₂O, Na₂O, K₂O, Al₂O₃ 등을 포함한 PDP용 격벽(barrier rib) 분말, Au, Ag, Pd, Pt 및 Cu와 같은 도전성 분말, 유전체 분말 등을 포함하여 제조할 수 있다.

3. 실험

3-1. 시료

3-1-1. 세라믹

본 연구에 사용한 세라믹은 Fig 5의 평균입경이 $1.6\mu\text{m}$ 인 일본의 Yamamura 社の 세라믹이며 본 실험에서 사용한 격벽 재료인 세라믹 분말의 구성 성분을 알기 위해 XRF를 측정된 결과 각각의 무기물의 성분을 Table 3에 나타내었다.

고온에서 소결을 통해 격벽의 형상을 유지하는 glass frit은 $\text{PbO-SiO}_2\text{-ZnO}$ 성분으로 약 65%정도가, 열팽창 계수를 조절하기 위해 사용한 filler인 Al_2O_3 는 28.5%가, 격벽의 반사율을 향상시키기 위해 사용한 백색안료인 TiO_2 는 6.6%가 함유되어 있으며 이러한 성분의 함량 및 입자 크기, 분포는 소결 시 격벽의 미세 구조에 영향을 미치므로 적절한 선택이 요구되어지고, 또한 격벽 재료인 세라믹 분말의 소결이 연화점 이상에서 이루어지기 위해 본 실험의 세라믹 분말 처럼 용융점이 높은 Al_2O_3 filler를 20-50%정도 함유해 주어야 한다.

또한 격벽 페이스트의 분산 안정성을 확보하기 위해 필요한 수지량(R/P비)은 세라믹 분말의 비표면적에 의하여 달라지기 때문에, BET 장비를 통해 본 실험에서 사용한 세라믹 분말의 비표면적을 측정된 결과, 세라믹 분말의 비표면적은 $4.52\text{m}^2/\text{g}$ 가 나왔고, 이것은 일반 무기 안료에서 얻어질 수 있는 값으로, 이때의 분말에 대한 수지의 함량은 20-50%가 적당하며, 본 실험에서의 조합 비도 이 범위 속에 들어가는 것을 알 수 있었다.



Fig. 5. SEM of Ceramic

Table. 3. XRF data of ceramic

anality	result
Pb	53.16%
Al	28.52%
Si	9.70%
Ti	6.62%
Zn	1.66%
Ra	0.32%

3-1-2. 레진

본 연구에 적합한 소성특성을 보유하고 있는 아크릴 레진으로 실험을 진행하였으며 알칼리 가용성의 아크릴 수지로 산가 150mgKOH/g, 중량 평균 분자량 20,000이고, 유리전이온도(Tg)가 80℃이며, 반응성이 없는 비아크릴레이트 타입의 아크릴 수지를 이용하였다. 점도는 레오미터(Haake Rheoscope1, German)를 이용하여 23℃에서 35mm plate 평행판을 이용하여 측정하였다. 그 결과는 Fig. 6과 같다.

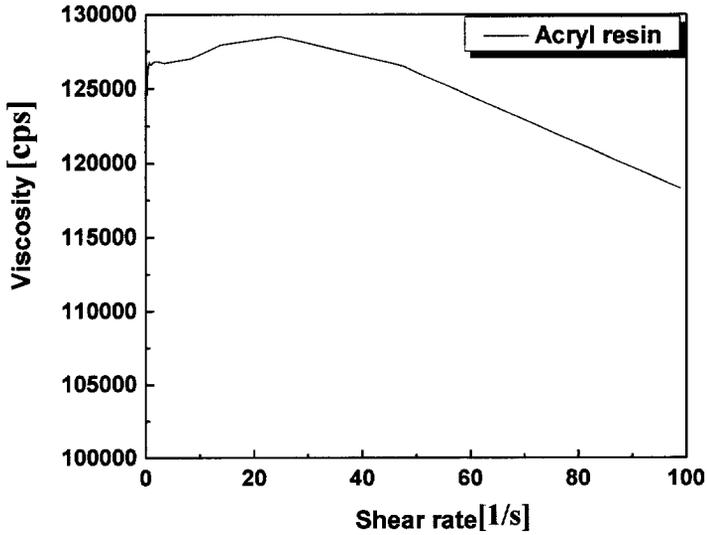


Fig. 6. Viscosity of acryl resin.

3-1-3. 모노머

가교제로서는 6관능, 4관능, 3관능, 2관능, 1관능의 아크릴레이트 모노머를 선택하여 사용하였다. 각 모노머들의 화학식 및 특성을 Table 4와 Table 5에 나타냈다.

3-1-4. 광중합 개시제

광개시제로는 350 내지 430nm의 자외선 파장대에서 우수한 광반응을 나타낼 수 있는 광개시제라면 어떤 것이나 사용될 수 있으며 분자 내부 개열 및 수소 흡입형의 광개시제를 선정하였다.

본 실험에서 사용한 광개시제의 흡수스펙트럼과 구조는 Table 6과 같다.⁷⁾

3-1-5. 첨가제

첨가제는 분산제, 소포제, 탈포제, 레벨링제, 등을 사용하여 검토하였다.

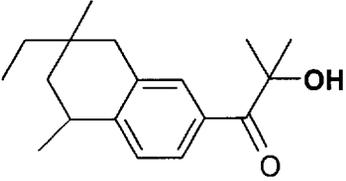
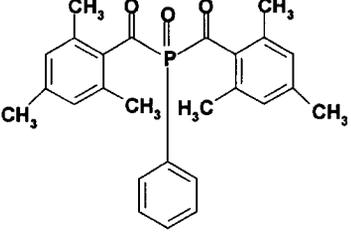
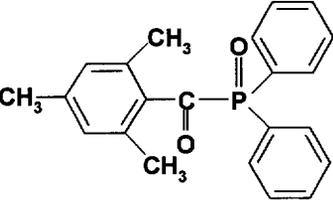
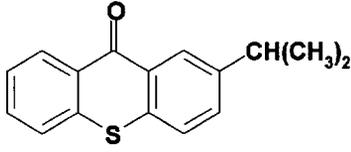
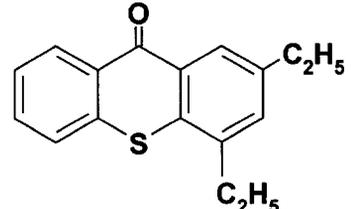
Table. 4 Chemical formula and properties of monomers

Chemical formula	Functional group	specific gravity (g/cm ³)	Viscosity (at 25°C)	A refractive index
DPHA (Dipentaerythritol hexaacrylate)	6	1.17~ 1.21	3000~ 7000	1.491
TMPTA (Trimethylolpropane triacrylate)	3	1.09~ 1.12	50~ 150	1.475
TMP3EOTA (Trimethylolpropane triacrylate, modified EO(1))	3	1.110	60~ 130	1.469
9EGDA (Polyethyleneglycol diacrylate, n=6)	2	1.11~ 1.12	30~ 70	1.466
HPA (2-Hydroxypropyl acrylate)	1	1.049~ 1.06	4~ 8	1.444

Table. 5 Molecular formula of monomers

<p>TMPTA</p>	$ \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \\ \text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} $
<p>DPHA</p>	$ \begin{array}{c} \text{O} \qquad \qquad \qquad \text{O} \\ \parallel \qquad \qquad \qquad \parallel \\ \text{H}_2\text{C}=\text{HC}-\text{CO}-\text{H}_2\text{C} \qquad \qquad \text{CH}_2-\text{O}-\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \begin{array}{l} \text{H}_2\text{C}=\text{HC}-\text{CO}-\text{H}_2\text{C}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \parallel \qquad \qquad \qquad \parallel \qquad \qquad \qquad \parallel \\ \text{O} \qquad \qquad \qquad \text{O} \qquad \qquad \qquad \text{O} \\ \text{H}_2\text{C}=\text{HC}-\text{CO}-\text{H}_2\text{C} \qquad \qquad \text{CH}_2-\text{O}-\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2 \end{array} \end{array} $
<p>TMP3EOTA</p>	$ \begin{array}{c} \text{O} \qquad \qquad \qquad \text{O} \\ \parallel \qquad \qquad \qquad \parallel \\ \text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CO}-\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4)_n-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4)_m-\text{O}-\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2-\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4)_l-\text{O}-\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \parallel \qquad \qquad \qquad \parallel \\ \text{O} \qquad \qquad \qquad \text{O} \end{array} \\ l+m+n=3 \end{array} $
<p>9EGDA</p>	$ \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CO}-\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4)_n-\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \parallel \\ \text{O} \\ n=9 \end{array} $
<p>HPA</p>	$ \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \mid \\ \text{OH} \end{array} $

Table 6. Molecular formula of photoinitiator

I-184		I-819	
TPO		HSP-188	 

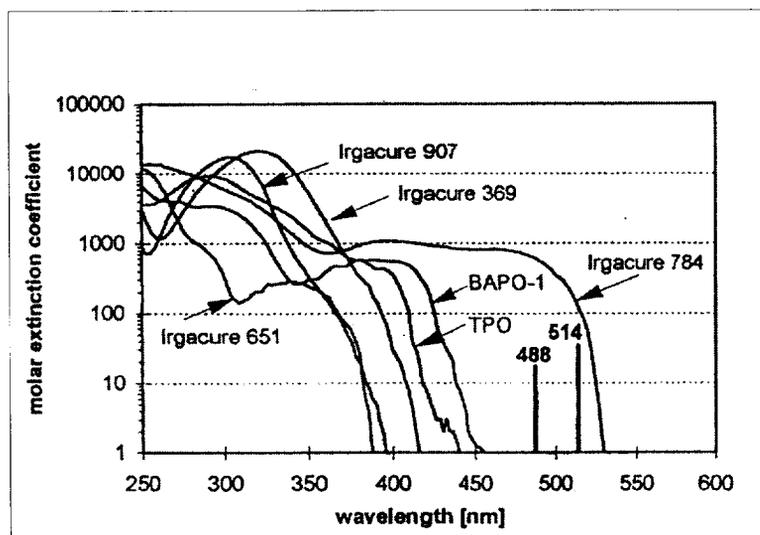
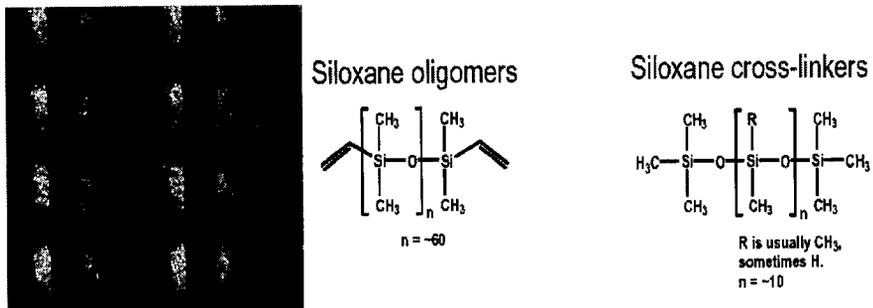


Fig. 7. UV spectrum of various photo initiator

3-2. PET, PDMS mold

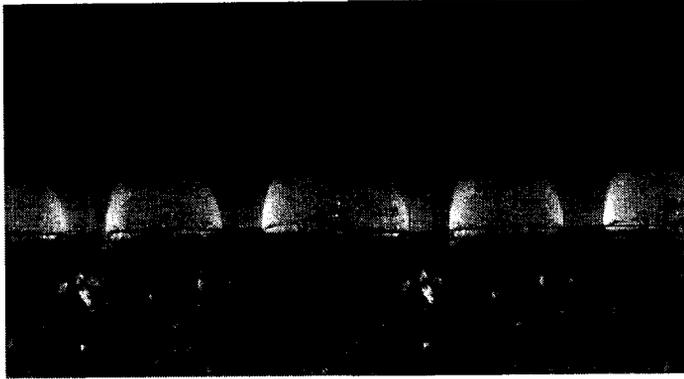
본 연구에서 사용한 몰드는 광투과형 몰드로써 PET의 경우 광투과율이 80~90%정도이며 PDMS Mold의 경우에 광투과율이 70%이다. PET 몰드는 Siloxane type acrylate monomer로 만들어지며 PDMS의 경우엔 Siloxane Oligomer로 만들어진다. 광투과율 몰드를 사용함으로써 기존의 프레스법과는 달리 직접적인 경화와 뛰어난 이형성 확보의 장점이 있다. Fig. 8에 PDMS 몰드의 단면과 Fig. 9에 PET 몰드의 size를 나타내었다.⁹⁾



(a)



(b)



(c)

Fig. 8. PDMS Image by Video Microscope.

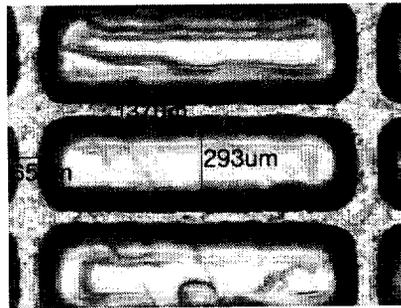


Fig. 9. Size of PET mold.

3-3. 페이스트 제조 공정

상기의 재료를 이용하여 페이스트를 제조하는 방법을 Fig. 10에 나타냈다.

아크릴 레진과 모노머, 광개시제 및 첨가제를 혼합하여 1시간 동안 교반 한 후 세라믹을 1회 20분간 3회에 걸쳐 넣은 후 Thinky mill을 이용하여 Mixing mode를 자전 800rpm, 공전 2000rpm으로 2분간 혼합 후, Antifoaming mode에서 자전 60rpm, 공전 2200rpm으로 3분간 탈포하는 것으로 페이스트를 제조하였다.

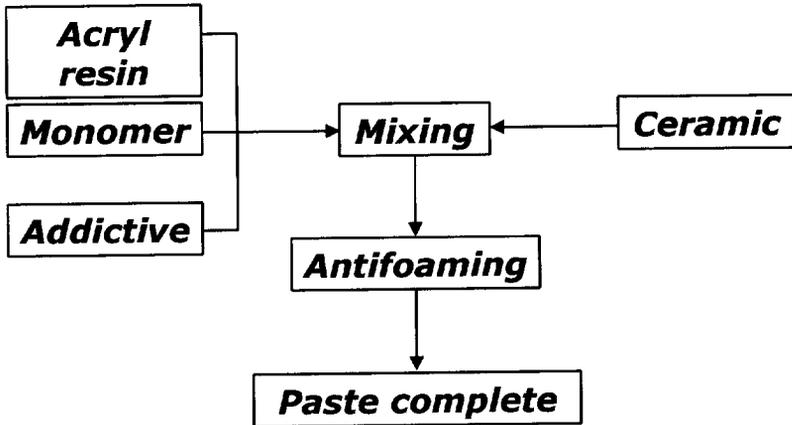


Fig. 10. Manufacture process of PDP barrier rib paste.

3-4. 격벽 형성 공정

기재가 되는 glass 표면에 세라믹 페이스트를 균일하게 도포한 후 PET, PDMS mold를 사용하여 압력을 가하며 mold가 페이스트를 덮은 상태에서 direct로 UV를 조사하여 격벽형태로 경화시킨다. 이 때 각각의 몰드의 투과율은 PET의 경우 80~90%, PDMS의 경우 70% 이상이기 때문에 유사한 몰딩 방식인 PRESS법과는 차별적으로 간단한 공정으로 격벽을 형상화 할 수 있다. 경화된 격벽페이스트 위에 몰드를 제거한 후 고온에서 소성하는 것으로 PDP 용 격벽을 제작 할 수 있으며 이 때 몰드는 이형성이 우수하므로 고정세의 패턴이 재현 가능하다는 장점이 있다. Fig. 11에 격벽 형성의 공정을 나타내었다.

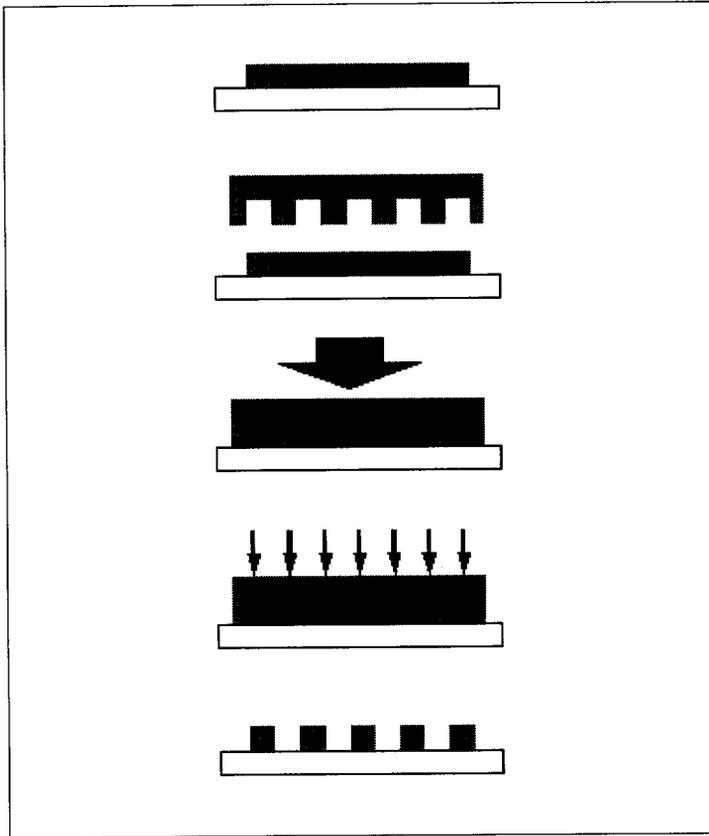


Fig. 11. Manufacture process of PDP barrier rib.

3-4-1. 경화 조건

본 연구에서의 UV 노광 조건은 형광램프를 사용하여 각 각의 포물레이션과 광개시제에 따라 50~300mj/cm²의 광량으로 조사하였다.

3-4-2. 소성

본 연구에서의 소성 프로파일은 유기물과 무기물의 열분해 특성의 측정 결과를 근거로 하였으며 그에 따른 소성 프로파일은 1차 유기물의 열분해, 2차 무기물의 열분해의 2step으로 하였다. 분당 승온속도는 5°C/min으로 하였으며

1차 holding time은 유기물 분해점인 380℃~400℃에서 30분간 2차 holding time은 무기물의 분해점인 540℃~550℃에서 30분간 한 후 공랭시키는 방법을 사용하였다. Fig. 12에 소성 프로파일을 나타내었다.

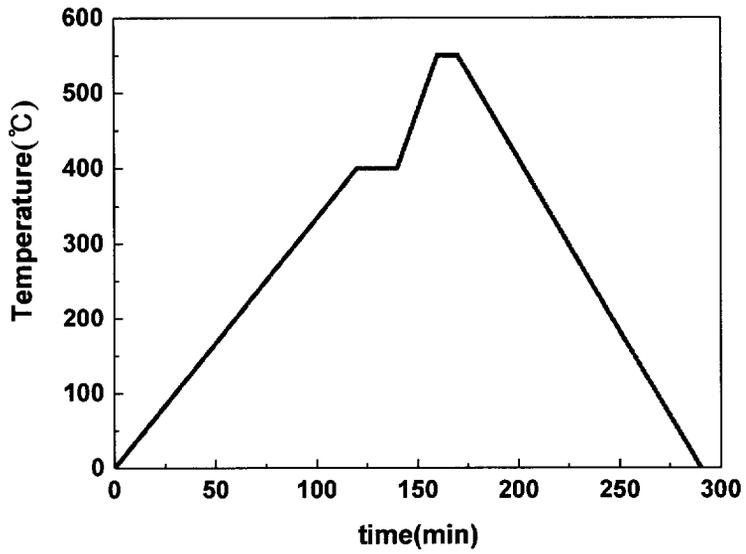


Fig. 12. Sintering profile.

4. 결과 및 고찰

4-1. 각 시료의 소성 특성

먼저 본 연구에 사용된 각 재료들의 소성 특성에 대해서 파악하였다.

4-1-1. 세라믹에 따른 소성 특성

격벽 형성의 최종단계인 소성 공정에서의 세라믹의 holding time을 알아보기 위하여 TMA(thermal mechanical analyzer, SHIMADZU co. TMA-50)를 측정하여 얻은 값이다. Tg는 469.23°C으로 나타났으며 연화점인 Ts는 510.16°C으로 이를 근거로 세라믹의 holding time을 540~550°C로 결정하였다. 또한 CTE는 열팽창 계수로써 기재가 되는 glass와의 열팽창율을 유효하게 맞추는 것을 가능하게 하는 지표가 되었다.

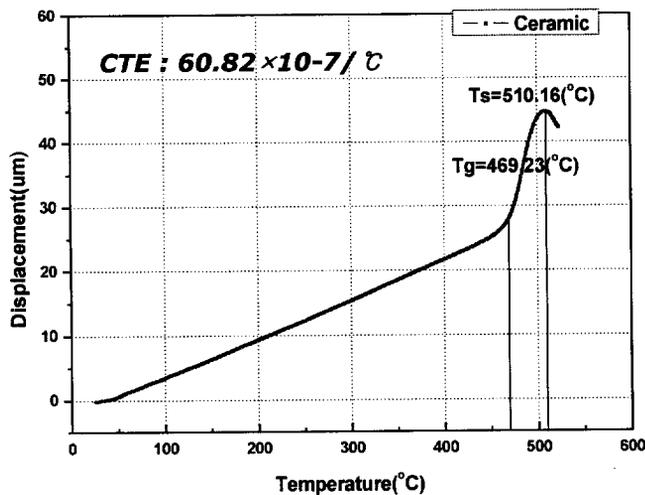


Fig. 13. Thermal property of ceramic.

4-1-2. 아크릴 레진의 소성 특성

TGA(Perkin-elmer, USA)를 이용하여 측정하였다.

연구에 사용된 아크릴 레진의 소성 특성은 약 300°C에서 열분해가 시작되어 450°C에서 완료됨을 볼 수 있다. 450°C에서는 약 1% 정도, 470°C에서는 0.5%정도 잔존함을 알 수 있다.

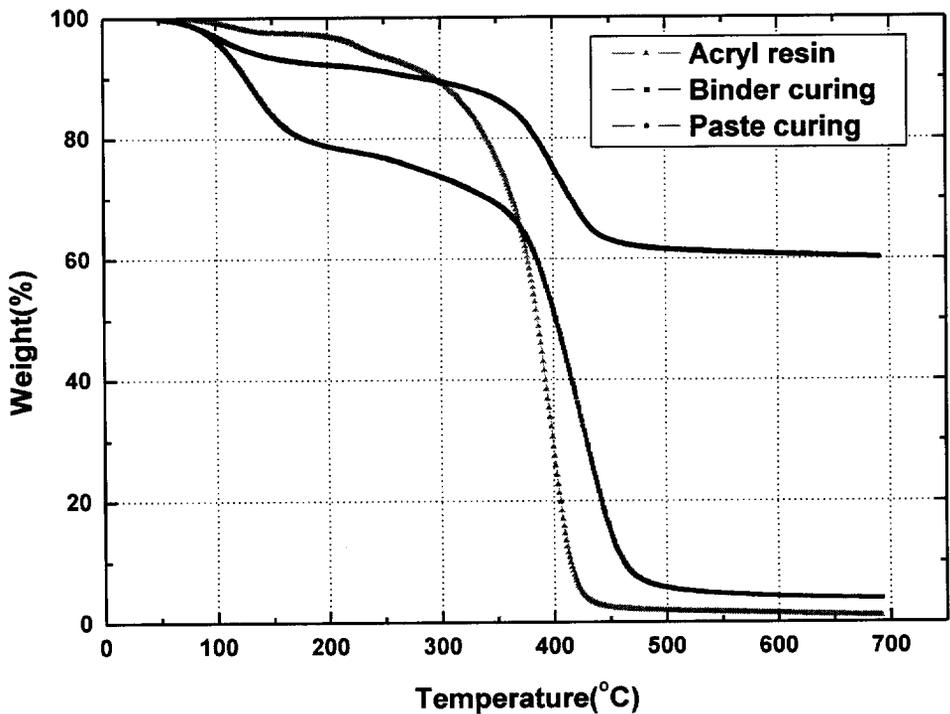


Fig. 14. Thermal properties of pastes condition.

Fig. 14는 본 실험에서 사용한 아크릴 수지와 UV경화형 모노머까지 포함된 바인더 경화물, 그리고 세라믹 분말까지 포함된 격벽 페이스트 경화물의 열분해 특성을 검토하기 위해 TGA를 측정한 결과다. 격벽 페이스트를 이용하여

몰딩법으로 격벽을 형성한 후, 소성 공정을 통해 1차 holding 온도에서 바인더 성분인 유기물을 태우고, 2차 holding 온도에서 격벽 재료인 세라믹 분말을 소결시켜, PDP용 격벽에서 요구되는 강도를 갖춘 격벽을 제조해야 한다. 위의 그래프에 의하면 아크릴 수지는 약 330도씨에서 급격한 열분해를 보이고, 경화를 통해 단단한 네트워크를 형성한 바인더 성분과 페이스트 성분은 380도씨에서 급격한 열분해가 시작되는 것을 알 수 있다. 따라서 위의 TGA 결과를 통해 바인더 성분인 유기물을 소성시키는 1차 holding 온도를 380도씨로 결정하게 되었다.¹²⁾

4-1-3. 광개시제의 소성 특성

분자 내부 개열형 및 수소흡입형의 광개시제 4종류에 대해서 소성 특성을 검토하였다.

각 각의 광개시제를 포블레이팅하여 경화 및 소성을 진행한 결과 I-819의 특성이 가장 우수했다. Fig. 16과 Fig. 16에 광개시제별 소성 전과 소성 후를 나타내었다.

Table 7. Residual hydroxylcarbon wt% of photoinitiators after calcination at 470°C for 20min

Photoinitiator	Type	Residual hydroxylcarbon
I-184	α -hydroxyketone type	0.01998
TPO	Monoasilphosphineoxide type	2.81069
I-819	Bisasilphosphineoxide type	6.25653
HSP-188	ITX+ DETX-S+ TMPTA	1.60392

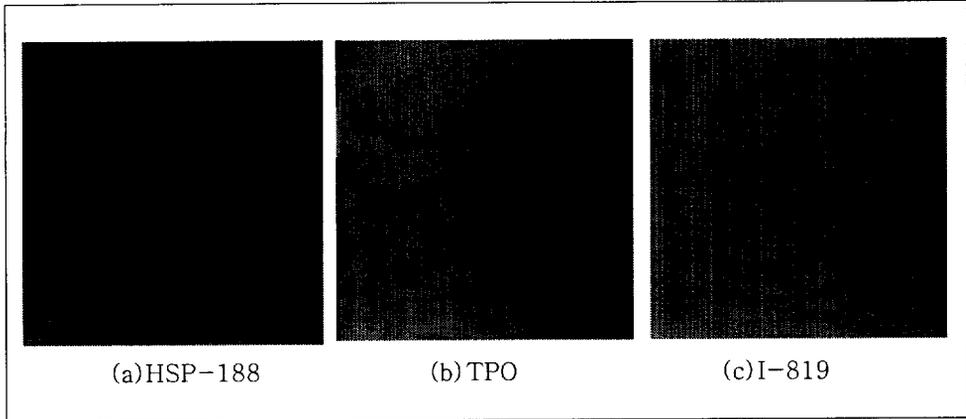


Fig. 15. Before sintering.

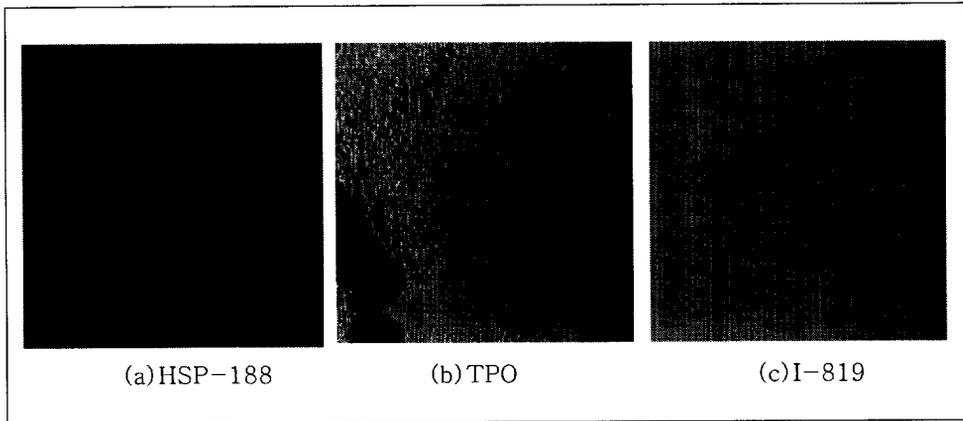


Fig. 16. After sintering.

4-2. 페이스트의 점도에 따른 Pattern 형성과 소성 특성

격벽의 미세한 패턴을 형성하기 위해서는 페이스트가 몰드 내부까지 기포 없이 피딩되어야 하며 이 때 5000cps 내지 8,000cps의 점도를 갖는 것이 바람직하다.

감광성 격벽 페이스트 조성물의 점도가 5,000 미만으로 너무 낮아지면 도포

단계에서 인쇄성이 좋지 않고, 성형단계에서 광투과형 소프트몰드에 의해 격벽 구조가 형성된 다음 유동현상에 의해 변형이 일어나는 문제점이 있을 수 있으며, 반대로 8,000을 초과하여도 인쇄성이 좋지 않으며 탄성을 가진 광투과형 몰드에 의한 격벽 성형이 어려워 격벽이 제대로 형성되지 않는 문제점이 있을 수 있다.

Table. 8 Recipe of ceramic paste Containing Binder and ceramic

	ceramic	resin	monomer		addictive agent				P.I
	Yamamura Glass	Acryl A~D	EB-810	9EGDA	Leveling agent	Coupling agent	Tego -651	BYK -535	I-819
A	65	12	10	13	3phr	3phr	3phr	1phr	2phr
B	75	12	8	10	3phr	3phr	3phr	1phr	2phr
C	70	12	6	7	3phr	3phr	3phr	1phr	2phr

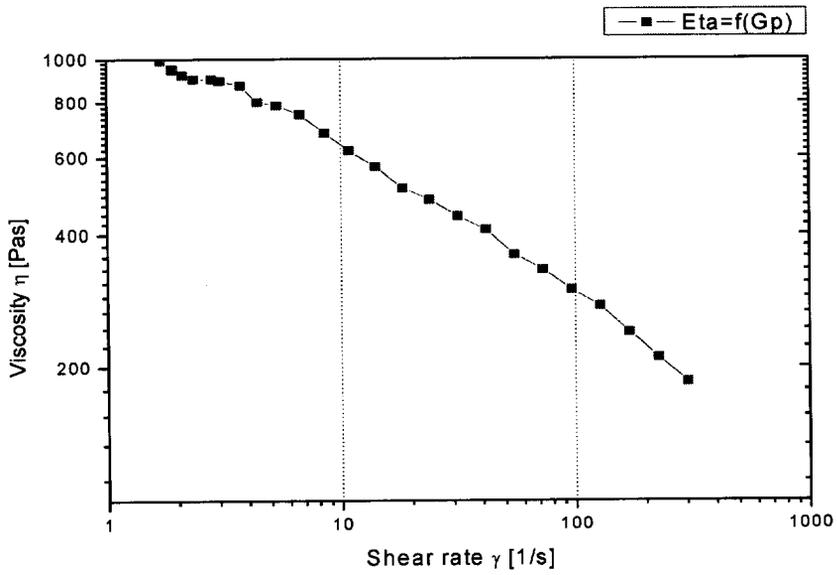
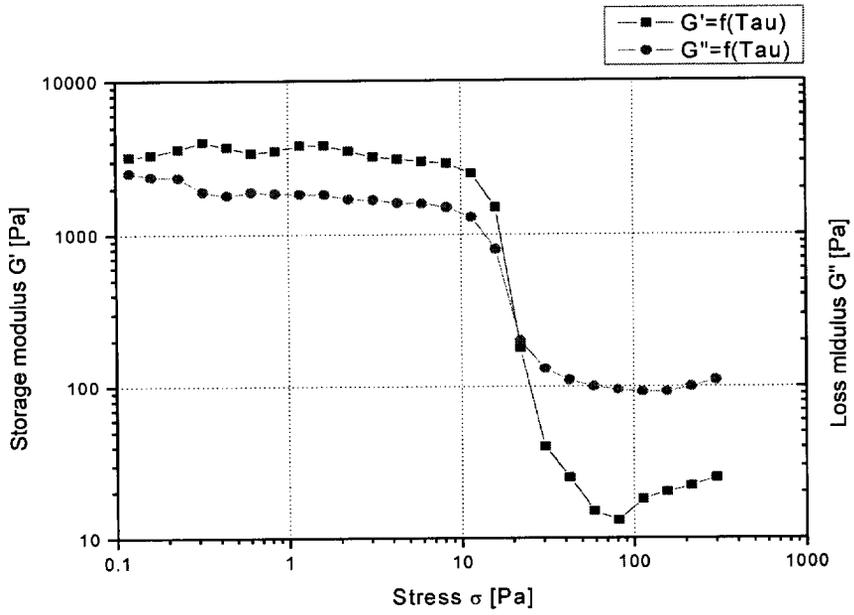


Fig. 17. Rheology of formulation A.

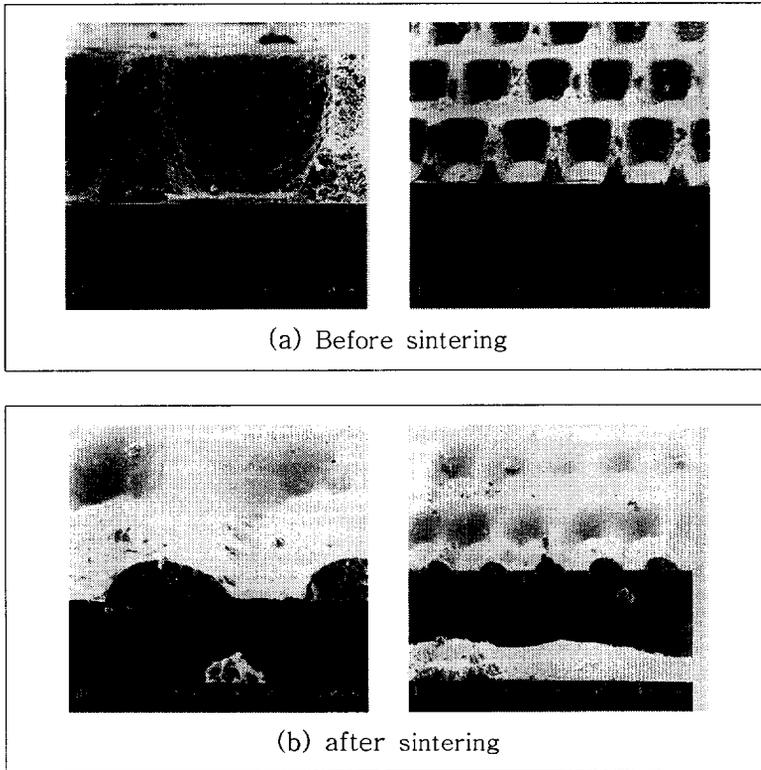


Fig. 18. Viscosity 1,000~2,000cps

Table 8의 A, B, C 세 종류의 페이스트를 제조하여 각각의 점도 별로 mold 에 페이스트를 채워넣어 패터닝성을 test한 결과 점도가 1,000~2,000인 페이스트 A의 경우 페이스트를 몰드에 피딩 시킬 때 저점도로 인한 흘러내림이 발생하였고, 몰드와 페이스트 사이를 두고 기포가 없어지지 않는 경우가 발생하였다.

또한 점도가 15,000~20,000인 경우의 페이스트로 몰드 내부에 피딩 시켰을 경우 상대적으로 높은 점도로 인하여 미세한 패터너까지 페이스트가 균일하게 도포되는 것을 기대하기 힘들었으며 평탄하게 도포하기 위해서는 많은 압력을 필요로 하였다.

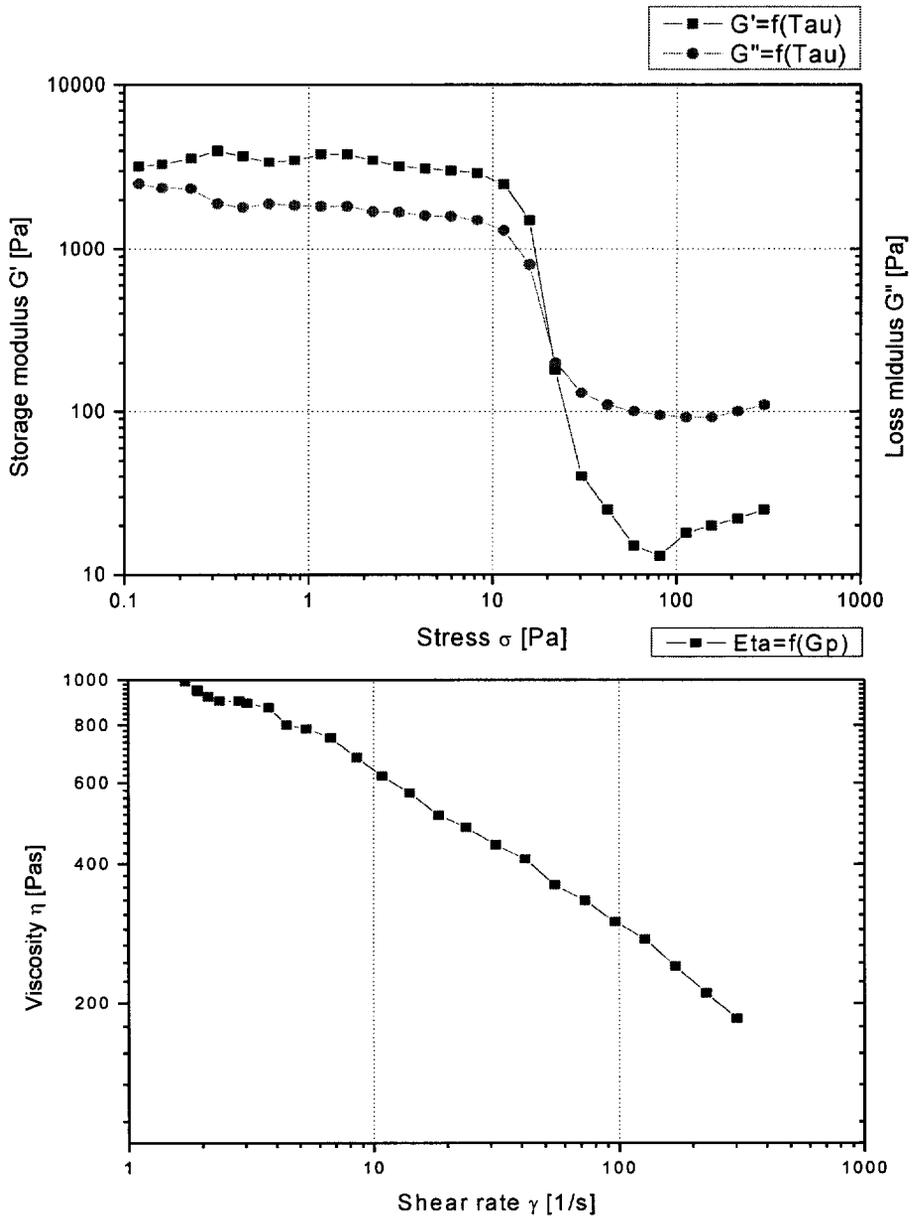


Fig. 19. Rheology of formulation B.

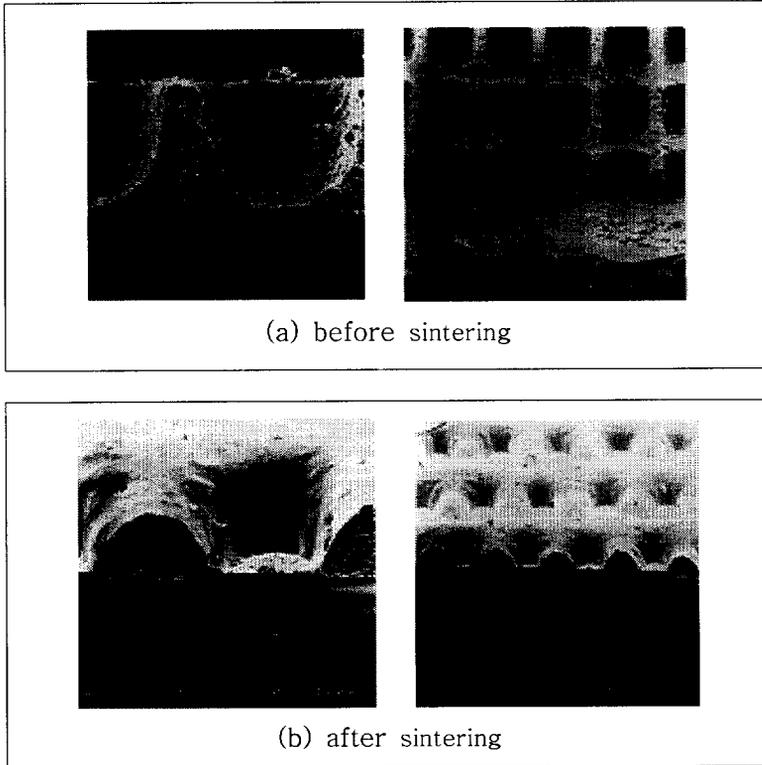


Fig. 20. viscosity 15,000~20,000cps.

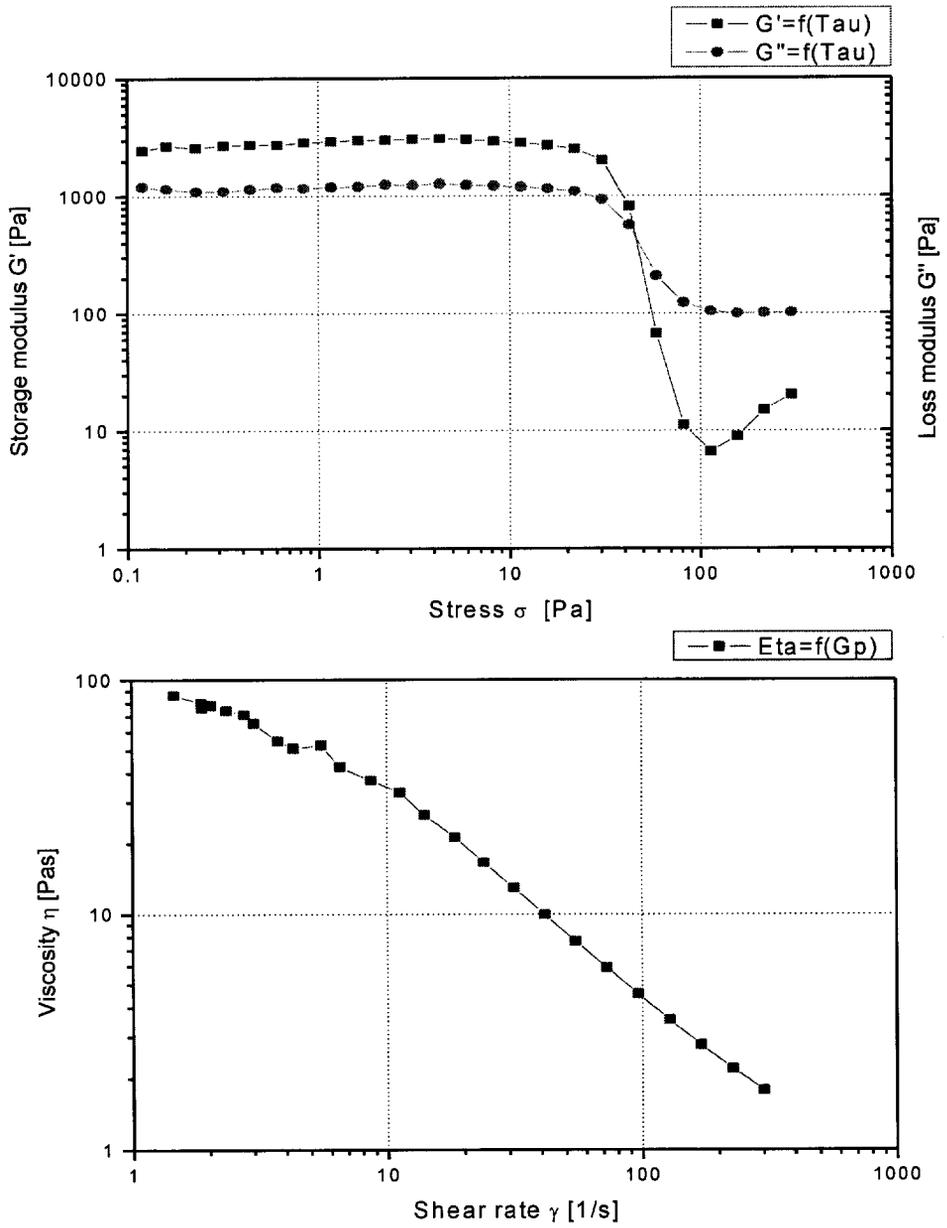


Fig. 21. Rheology of formulation C.

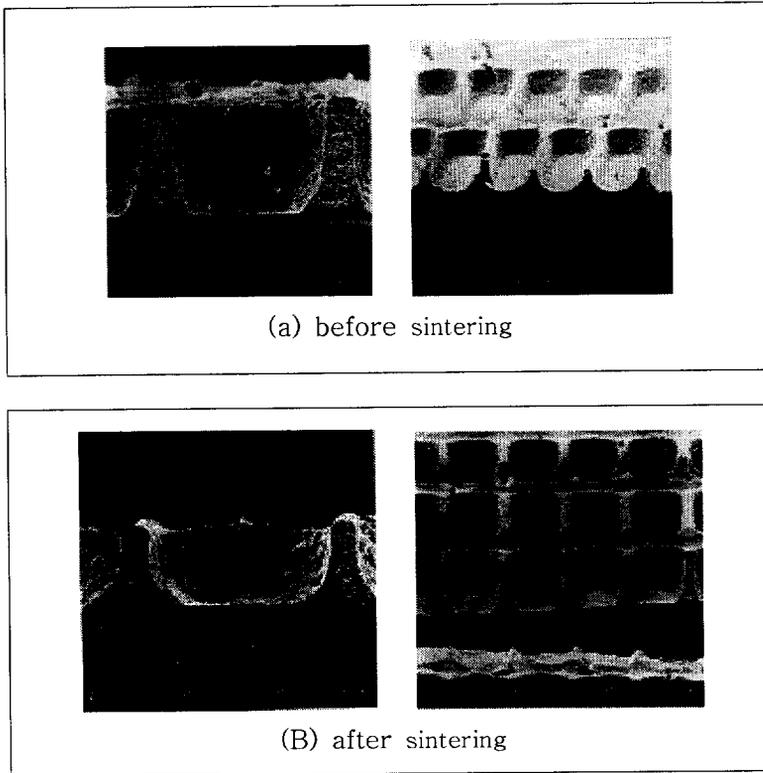


Fig. 22. viscosity 5,000~8,000cps.

반면 점도범위 5,000~8,000에서의 피딩 시에서 패터닝 작업도가 우수하였으며 미세한 몰드 사이로 페이스트가 잘 채워졌다. 또한 최종 소성 결과도 위의 두가지 점도 샘플에 비해 가장 잘 나왔다.

4-3. 몰드 재질에 따른 소성 특성

PDMS의 경우 우수한 이형성을 확보했음에도 불구하고 패터닝 과정에서 격벽이 무너진다는 사실을 발견했으며 이에 대응하여 PET몰드로 실험을 한 결과 고정세한 PDP용 격벽 패턴을 얻을 수 있었다. 이는 연질의 PDMS의 경우에 Roll로 가압했을 시 압력에 의해서 패턴부가 밀리지만 PET 몰드를 사용했

을 시 PET몰드의 높은 평활도로 패턴이 유지되는 것으로 보인다. Fig. 23에 각각의 몰드로써 제조한 격벽을 비교하였다.

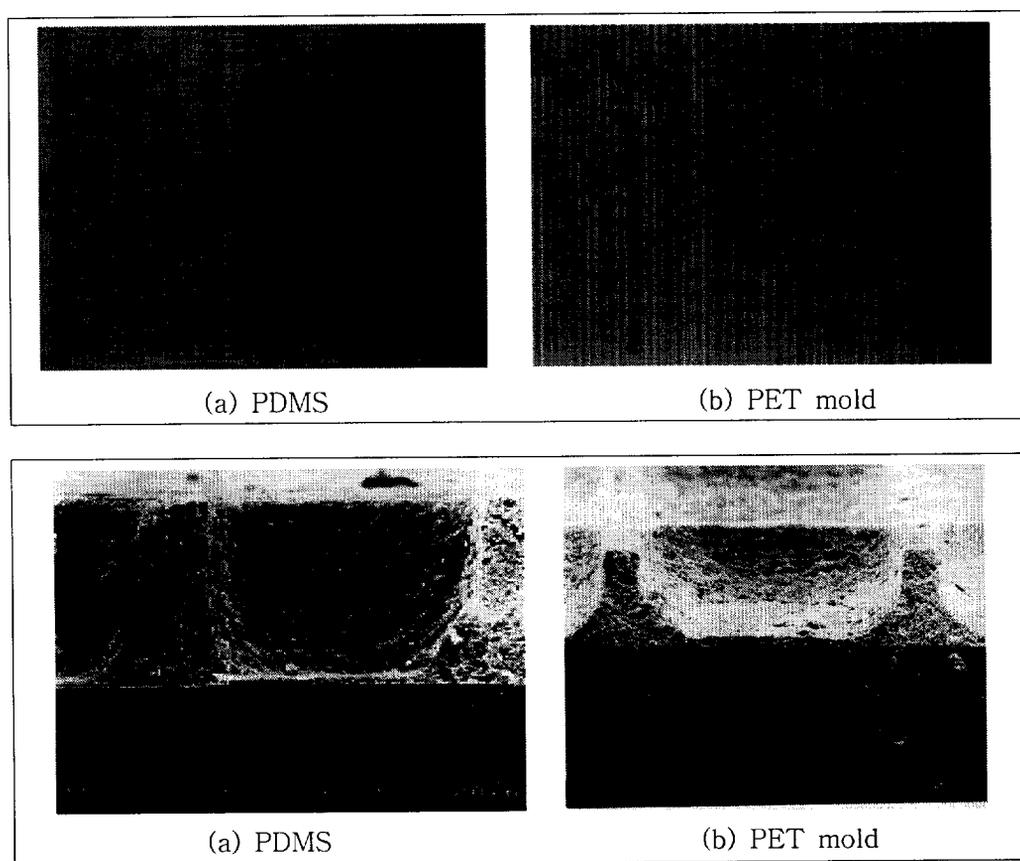


Fig. 23. Comparative images by mold types after sintering.

4-4. 소성 결과

최종 포블레이션으로 PDP 격벽용 페이스트를 제작하고 PET mold를 사용하여 패터닝 한 후 380℃와 550℃에서 소성된 PDP용 Waffle type 격벽의 모습을 Fig. 24에 나타내었다.

PDMS mold의 소성본과 비교하여 평활성이 높고 소성 후 패터닝 부의 변형이 없는 격벽을 얻을 수 있었다.

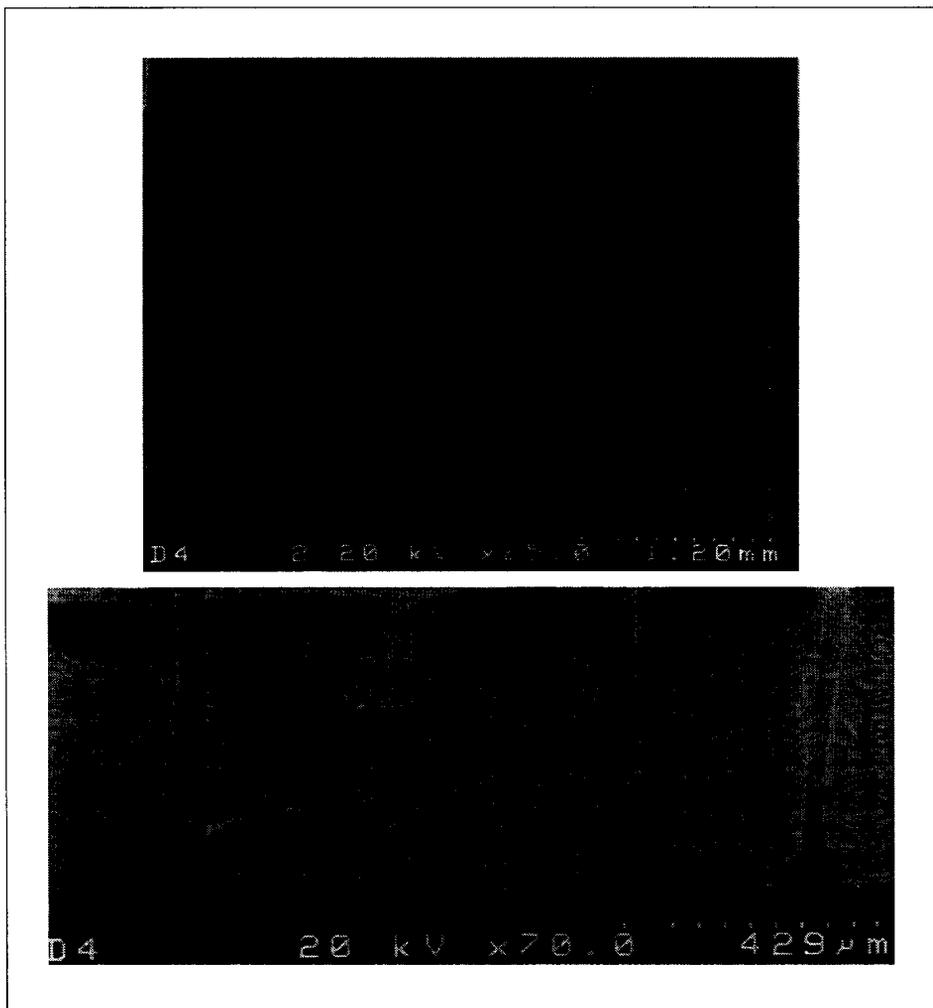


Fig. 24. PDP barrier rib by PET mold.

5. 결론

이상의 결과를 바탕으로 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 최적 포블레이션은 세라믹이 70%와 수지 30%였으며 광개시제를 I-819를 사용한 조합이다.
2. 최적 소성특성은 1차 380℃-400℃, 2차 540~550℃ 정도의 프로파일을 갖는다.
3. 최적 페이스트 레올로지 조건은 Viscosity 5,000~8,000cps에서 일 때 Pattern 형성과 소성특성이 가장 우수하였다
4. 최적 몰드(PDMS & PET film)에 대해서는 평활도가 우수하며 투과율 및 이형성이 뛰어난 PET Film 일 때의 특성이 뛰어났다.

따라서 상기의 결과로부터 PET Mold를 사용하여 고정세의 PDP용 격벽을 형성 할 수 있었다.

참 고 문 헌

- 1) Jae Sung Kim, Jin Ho Yang and Ki Woong Whang, A driving method for high-speed addressing in an AC PDP using priming effect, IEEE Trans. Electron Devices 51, pp. 548-553.(2004)
- 2) Sakita, K. Takayama, K. Awamoto and Y. Hashimoto, High-speed address driving waveform analysis using wall voltage transfer function for three terminal and vt close curve in three-electrode surface-discharge AC-PDP's, SID Tech. Dig. pp. 1022-1025(2001)
- 3) H. N. Choi and Y. S. Kim, Fabrication of barrier ribs of PDP via powder injection molding, Department of Materials Science and Engineering, pp121~791(2003)
- 4) 瀬尾直行, UV硬化における硬化不良・阻害要因とその対策, 技術情報協, pp99~115(2002)
- 5) 홍진후, UV경화코팅, 조선대학교출판부, pp13~17(2002)
- 6) 桐山義行, 最新UV硬化技術, 技術情報協會, pp103~105(1991)
- 7) Technonet, 光硬化技術 data book, 6, 38, 68, 98, 124(2000)
- 8) 大和 真樹 外, 第 9回 UV/EB 表面加工入門講座 Program, 17~27 (2000)

9) 鈴木信夫, 高分子大事典, 丸善株式會社, pp229~232(1994)

10) 김우식 외 5인, 고분자공학개론, 자유아카데미, p230, 234(1996)