



PDP용 격벽재의 승온 탈가스 특성

김선호^a, 주정훈^{a*}, 이석영^b, 이강욱^b, 오상진^b

^a군산대학교 공과대학 재료공학과, ^bLG전자 생산기술원 정밀가공기술그룹

Characteristics of Outgas from Heated Barrier Rib for PDP

Sun-Ho Kim^a, Junghoon Joo^{a*}, Seog Young Lee^b, Kang Ug Lee^b, Sang Jin Oh^b

^aKunsan National University, Department of Materials Science and Engineering,
 Kunsan 573-701, Korea

^bLG-PRC PPG, Pyungtaek 451-713, Korea

(Received 14 June 2004 ; accepted 27 June 2004)

Abstract

Plasma Display Panel is a display device emitting fluorescent light from gas discharge between a front and a rear panel sealed together. Front and rear panel have multitude of film layers and barrier ribs in the rear panel has the largest area so releasing various gases and affecting light emitting characteristics and lifetime. The remaining gases in a barrier rib were studied by thermal desorption analysis up to 400°C and main gases were H₂, H₂O, CO. During sustaining at 300°C, the outgassing rates from other gases were decreased but H₂ kept constantly increasing until 1 hour, which can be originated from the dissociation of organics remained in the inside of barrier rib material. In H₂O, two distinct peaks were observed : desorption from physically adsorbed one at 100°C and from chemically adsorbed one 400°C. The result can be utilized in interpretation of electronic and optical characteristics and evacuation process control of PDP

Keywords : PDP, Rib, QMS, TDS, Outgas

1. 서 론

플라즈마 표시 평판장치(Plasma Display Panel: 이하 PDP)는 넓은 시야각, 고선명도, 비선형성, 기억 기능, 장 수명, 단순한 구조를 가진다는 장점뿐 아니라 특히 두께가 10 cm 정도로 얇고, 40인치 이상의 대화면 구현이 용이하여 대형의 차세대 TV(Wide Vision용 및 벽걸이형 HDTV 등)에서 가장 유망한 디스플레이 소자로 각광을 받고 있다¹⁾.

현재 가장 많이 상용되고 있는 AC-PDP 소자의 구조는 그림 1과 같으며 인접 셀과의 전기적/광학적 혼선(cross-talk)을 방지하기 위하여, 화소들을 물리적으로 격리시키는 것이 필요한데, 이를 위해 address 전극 사이에 격벽이 stripe 형상으로 형성되어 있다. 즉, 전극들 사이에 발생하는 플라즈마와

자외선(VUV)을 단위 화소내로 국한시키기 위하여 격벽이 전극들 사이에 형성되어 있다.

PDP는 기본적으로 기체방전을 이용한 표시장치이다. 상판과 하판 사이에는 약 500 Torr의 혼합기체가 채워져 있고, 3전극 사이의 전압에 의해 발생된 plasma에서 자외선이 방출되고 이 자외선이 형

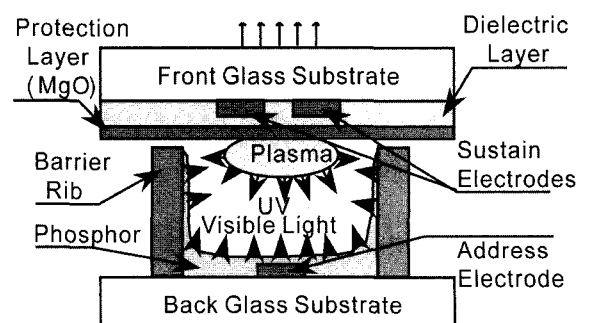


Fig. 1. Schematic of a pixel in AC-PDP.

*Corresponding author. E-mail : jhjoo@kunsan.ac.kr

광체를 여기시켜 가시광을 방출하게 된다²⁾.

바탕기체(buffer gas)를 형성하고 이 때 발생하는 PDP 플라즈마의 기본 특성 및 방전현상과 관련된 전기광학 특성은 페닝 기체(Penning gas) 최적화 및 방전압력에 의해 결정되는 기초 핵심기술이며 패널 내부의 잔류가스가 페닝 가스의 농도 및 압력에 영향을 미칠 수 있다. 따라서 이러한 잔류 가스는 바탕기체(buffer gas) 주입 전에 제거되어야 하며 PDP 패널 내부에서 가장 큰 부피와 표면적을 차지하고 있는 격벽의 온도별 방출가스의 종류와 양에 대한 정량분석과 정확한 이해가 배기조건을 정하는데 중요한 인자이며 발광특성에도 상당한 영향을 끼치는 것으로 알려져 있다.

PDP의 격벽은 지금까지 screen 인쇄법에 의해서 제작되어 있는 것이 많다. 스크린 인쇄에 의한 격벽의 형성은 일 회당 인쇄막 두께가 약 20 μm 로 한정되기 때문에 일 회 인쇄마다 인쇄 후 건조를 되풀이하는 작업을 7~8회 하여 150 μm 정도의 높이로 한 뒤 소성하여 최종적으로 120 μm 정도의 격벽을 완성시킨다. 스크린 인쇄기술은 photo-lithography 공정과 sand blast 공정을 거쳐 40 inch 이상의 대면적에 그림 2와 같은 stripe 형태의 미세한 구조물을 형성하게 된다^{3,4)}.

이러한 격벽 내부에 존재하는 잔류 가스에는 두 종류가 있다. 첫째는 H_2O , H_2 , O_2 같이 상, 하판의 코팅층 표면에 대기 중에서 흡착된 가스들이고, 둘째는 대부분의 코팅액으로 쓰이는 인쇄용 페이스트의 결합제나 가스제 같은 유기물이 burn-out 과정을 거치면서 코팅 층 내부에 trap되어 있는 연소 가스형태의 CO , CO_2 등이 있다.

QMS를 사용한 가스 분석 시스템은 소형 경량이고 가격도 저렴한 편이어서 그리 무겁지 않은 분자

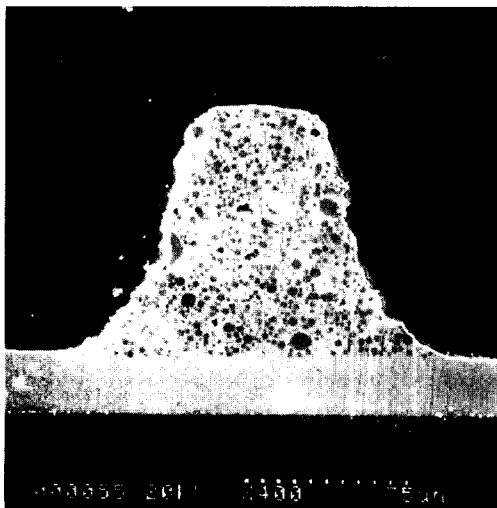


Fig. 2. SEM photograph of barrier rib in PDP.

들의 분석에 널리 사용된다⁵⁾. 그러나 질량수가 큰 분자들의 경우에는 감도가 질량의 제곱근에 비례해서 낮아지므로 가벼운 입자들과 동시에 분석하는 경우 감도의 정확한 보정이 반드시 필요하다. 그리고 흡착성 가스의 경우 QMS 내부의 세라믹 부품의 표면에 있는 미세한 구멍에 흡착이 일어나면 기억효과(memory effect)가 나타나므로 QMS 몸체를 일정한 온도로 가열하는 등 세심한 주의가 필요하다.

QMS의 출력은 이온 전류에 비례하는 전압 신호이다. 여기에는 전자 충돌 이온화 확률, 질량 필터 부분에서의 투과율, 이온 검출기에서의 효율이 곱해져서 최종적인 데이터가 출력된다. 그런데 일정량의 시료를 가열하므로 검출기에서의 분압은 시간에 따라서 변화하며 진공 펌프의 용량에 의하여 결정되므로 정량적인 분석을 위해서는 분석 대상 가스의 일정 부피 주입 방법에 의한 분석 시스템의 정량적 감도 교정 절차가 필요하다⁶⁾.

2. 실험방법

본 실험에 사용된 시스템은 자체 제작한 것으로 구성은 그림 3과 같이 연속적인 3개의 챔버로 구성하였다. 보조 배기 챔버는 갑작스러운 배기에 의한 단열 팽창으로 온도가 급감하여 불방울이 맺혀서 시료나 분석 챔버의 벽면에 부착되는 현상을 방지하기 위하여 직경 6.35 mm의 관을 다이아프램 펌프에 연결하여 1 Torr까지 천천히 배기한 다음 고진공 배기 시스템으로 전환하였다. 이와 같은 과정을 거쳐서 배기 시작 30분 이내에 2×10^{-7} Torr 정도의 진공도를 가진다. 버퍼 챔버는 시료, 가열팬, 히터의 구조로 분석 챔버의 벽면을 시료의 탈가스 측정에 영향이 없는 정도인 80°C 이내로 4시간 heating 후 7.51×10^{-8} Torr의 진공도를 가진다. QMS가 장착되어 있는 분석 챔버는 TMP(turbo molecular pump, 56 l/sec)이외에 두 개의 이온 펌프를(ANELVA사, 20 l/s) 추가 사용하여 시료 가스로부터 분리시켰을 경우, 기본 진공도가 8×10^{-11} Torr 정도의 초고진공상태를 유지할 수 있도록 되어 있다.

질량분석기의 감도향상을 위해 샘플 가열대로부터 직선 비행 거리에 QMS를 설치하였고, QMS를 사용한 분압 측정과 동시에 샘플 가열대의 바로 위에 Penning gauge를 설치하여 전압(total pressure)의 변화도 측정할 수 있도록 하였다. 이는 QMS가 샘플에서 250 mm 떨어져 있으므로 발생할 수 있는 응축성, 고질량 성분의 검출을 용이하게 해준다.

시료는 PDP용 격벽재를 7회 프린팅 후 포토 공

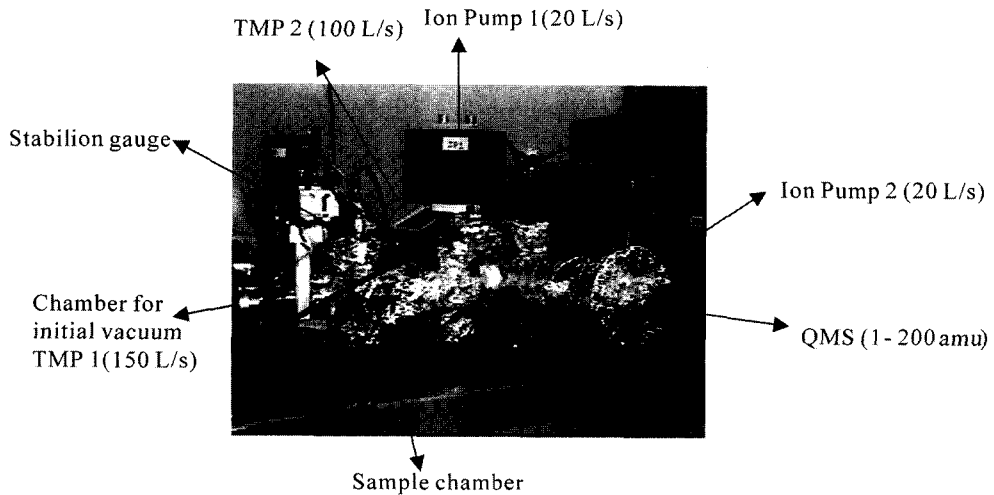


Fig. 3. Experimental setup for outgas test.

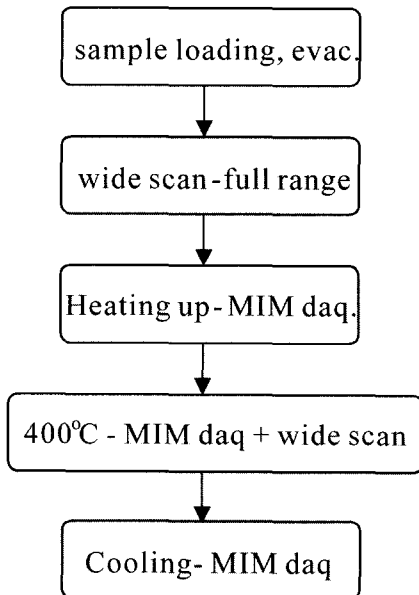


Fig. 4. Typical outgas test procedure.

정과 샌딩을 거쳐 소성한 줄무늬(stripe) 형태의 격벽을 벌크 상태로 70 mg 채취하여 사용하였고, 탈가스량이 적은 초고진공용 시료 가열대에 담아 챔버 내에 장입하였다.

실험방법은 그림 4와 같이 진행하였으며 400°C에서 QMS로 1에서 200 amu 사이를 조사 하였고, 가열과 정온 유지 동안에는 다중 이온 모니터링(multiple ion monitoring)을 통해 전체적인 방출 가스들을 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 온도 상승에 따른 방출 가스 분석

시료 장입 없이 가열팬과 챔버 내부의 가스 발생

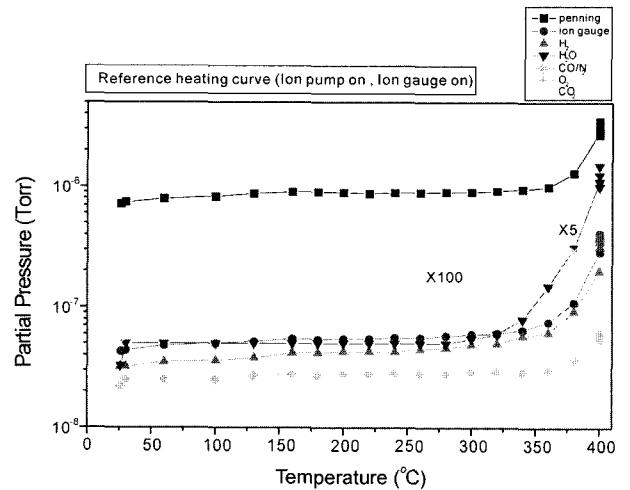


Fig. 5. TDS curve of reference (without sample loaded).

특성을 알고자 일정한 승온 속도로 가열하면서 발생하는 가스의 분압을 측정하여 그림 5에 나타내었다. 주로 H₂, H₂O, CO₂, O₂, CO/N₂가 검출되었으며 350°C까지는 수분의 탈착이외에는 특별한 영향이 없었다. 따라서 시료 장입 후 초기 진공도만 충분히 낮게 유지해준다면 본 시스템을 가지고 350°C까지 시료에 의한 탈가스 특성을 관찰할 수 있다는 증거가 된다. 그림 6에는 시간에 따른 온도 상승 곡선을 나타내었다. 이후의 실험에서는 동일한 온도 상승 곡선을 사용하므로 방출 가스의 시간에 따른 분압 곡선에서 바로 온도를 읽을 수 있다.

시료를 장입하고 다공성인 시료의 가스 방출 거동을 관찰하기 위해 그림 7과 같이 400°C까지 시료를 가열하면서 질량분석을 수행하였다. 여기서 H₂O(18 amu)와 CO₂(44 amu)는 일정한 간격을 유지하면서 승온 탈리 현상을 보이는데 그래프의 수

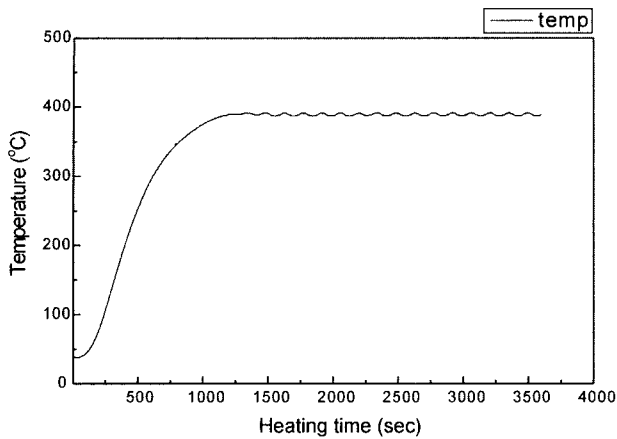


Fig. 6. Temperature profile.

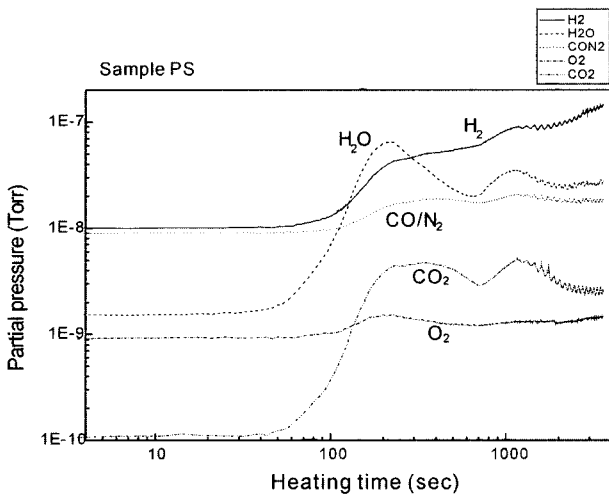


Fig. 7. TDS curves of barrier rib sample PS (heated to 400°C at 1000 s and maintained, log-log scale).

직축이 로그 스케일이므로 일정한 비율이라는 것을 알 수 있으며, 이는 한가지의 모재에 기인한 탈가스 현상이라는 사실을 추정할 수 있다. 이는 격벽재 소성시 유기물의 산화 산물이라고 생각할 수 있다. 반면 CO와 O₂는 온도 상승에 대해서 미미한 분압 증가를 보이고 있는데, 방출량의 정량 분석을 위해서는 이상 기체의 상태 방정식에서 $(PV/RT) = V/t = S(\text{pumping speed})$ 의 관계식을 이용한다. 문제는 시료에서 QMS를 거쳐서 TMP(56 l/s)로 배기되는 정확한 양을 구하려면 일정 부피의 분석 가스를 주입하고 압력의 변화를 데이터 처리하여 구하는 방법을 사용하여야 한다는 점이다⁷⁾. 본 실험에서는 시료에 의한 분석기의 오염과 기억 효과를 최소화하기 위하여 2단 샘플링 방법을 사용하였으므로 100 l/s의 TMP로 주 배기되는 가스의 흐름에서 90° 꺾여 있는 QMS 부분으로 인입되는 UHV valve의 conductance값을 고려하여 전체적인 정량화 단계를 거쳐야 한다. 본 연구에서는 각 방출 가스간의 간

Table 1. Integration of outgas at temperature increasing section(sample P1, P2)

Gas	Sample P1		Sample P2	
	Integral	Relative %	Integral	Relative %
H ₂	1.58E-6	51,472	1.04E-7	3851
H ₂ O	7.03E-8	41	5.28E-8	1956
CO/N ₂	3.90E-8	180	3.46E-8	1281
O ₂	2.92E-9	100	2.70E-9	100
CO ₂	8.09E-9	75	7.00E-9	259

략한 비교를 위하여 QMS로 측정된 분압을 절대 온도로 나누고 이를 승온 구간에 대해서 적분한 값을 표 1과 같이 구했고 이를 시편간의 상대적인 방출 가스양의 비교 척도로 사용하였다. 또한 일정한 승온 구간과 유지 구간을 시간에 따라 설정해 놓고, QMS에서 검출되는 분압을 절대 온도로 나누어 주면, 펌핑 속도가 같다는 가정하여 기체의 양을 기체상수로 나눈 값, 즉 몰수를 얻을 수 있다. 따라서 그림 9~12에는 P/T(K)를 표시하여 기체의 양에 직접 비례하는 값을 볼 수 있도록 하였다. 이는 기체의 양 이외의 온도에 따른 QMS 신호의 변화를 보정하기 위함이다.

이 결과를 보면 시료 P1과 P2는 수소와 수분 방출량에서 가장 큰 차이를 보이고 있다. 즉 시료 P1은 수소가 주 방출 가스이며 시료 P2는 상대적으로 수분이 많이 방출되고 있는데 수소는 주로 격벽재의 소성시에 발생하는 유기물의 영향인 경우가 많은 것으로 해석된다. 승온시 방출률과 목표 온도에서 유지시 방출률이 갖는 산업적 의미는 조금 다르다. H₂O의 경우 저온에서 가장 높고 뚜렷한 peak를 보이며 H₂는 지속적인 증가 경향을 보인다. 따라서 이처럼 승온중 방출량이 많은 가스가 제품 특성에 미치는 영향에 대한 자세한 측정이 필요로 한다.

O₂는 온도에 대한 변동 폭은 그리 크지 않으므로 제품 특성에 미치는 영향도 적을 것으로 생각된다. CO와 CO₂는 승온 중 발생량이 적는데 이러한 연소가스들은 표면에 흡착된 것 보다는 시료 내부에 포획되어 있는 가스이므로 고온 유지 시 가스 방출 거동을 관찰함이 필요하다.

3.2 고온 유지 시 가스 방출 특성

고온 유지 시 가스 방출 거동을 파악 하고자 그림 8과 같이 상온에서 400°C까지 heating 하고 약 40분 유지하면서 가스의 발생 거동을 관찰하였다. 수분의 경우 그림 8과 같이 96°C에서 outgas 양이 급격히 증가하는 것으로 보아 표면에 물리 흡착된 가스의 표면 탈착에 이어 400°C에 도달하는 순간

에 다시 한번 증가 피크를 보이는 것으로 미루어 시료 내에 물리 흡착과 화학 흡착의 두 가지 형태로 가스가 흡착되어 있음을 알 수 있으며, 고온 유지 시 발생 가스의 급작스런 증가는 없다. 수소의 경우 그림 9와 같이 초기에 표면 탈착 후 400°C 유지 시에도 계속적으로 분압이 증가하며 증가율도 크다. 그 원인에 대해서는 잔존하는 유기물이 400°C의 고온에서 분해되면서 계속 수소를 방출하고 있는 것으로 해석할 수 있는데, 이의 확인을 위해

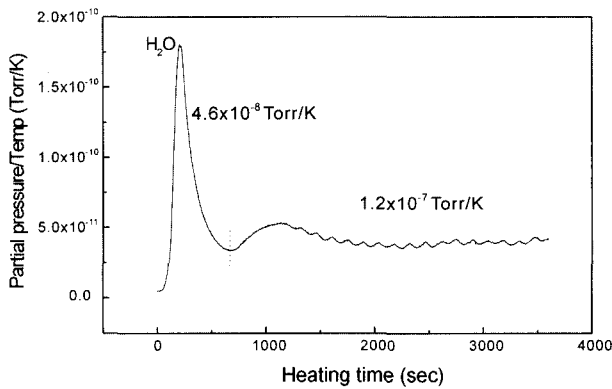


Fig. 8. TDS curve of H₂O (oscillation after 1200 sec is temperature oscillation effect, log-linear scale).

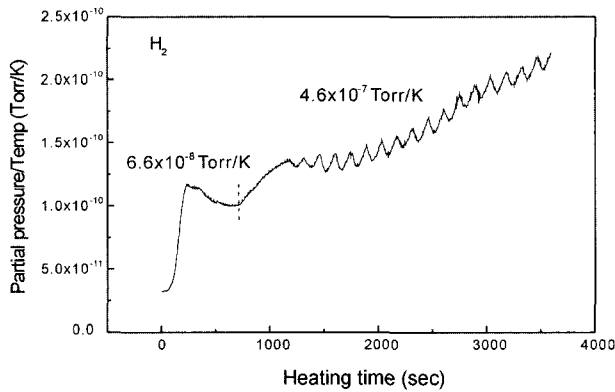


Fig. 9. TDS curve of H₂ (constantly increasing over temperature).

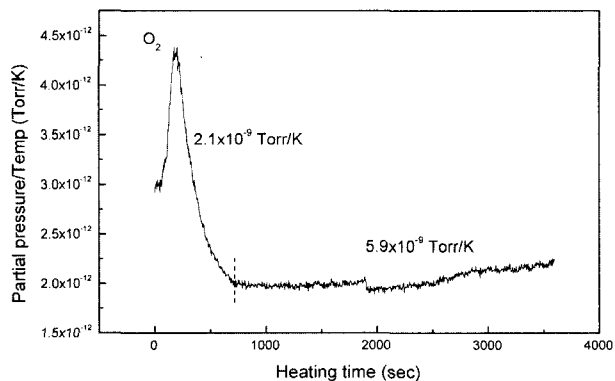


Fig. 10. TDS curve of O₂ (first peak position coincides with H₂O).

서는 C, H, O의 비를 조사할 필요가 있는데, C는 CO, CO₂로, H는 H₂로 O는 O₂의 질량 피크를 추적하여 그 비를 조사하면 된다. O₂는 그림 10처럼 저온에서 표면 탈착에 의한 급격한 증가 피크를 보이며 고온에서도 H₂보다는 작지만 지속적인 증가 경향을 보인다. 이 두 가스가 고온에서 증가 경향을 보이는 것은 저온에서 표면 탈착된 다량의 H₂O가 열해리에 의해 분해되었다가 H₂와 O₂로 새로이 생성됨을 추정할 수 있다.

표 2에 5가지 주요 가스의 분압/온도를 승온시의 1차 피크, 정온 유지시의 2차 피크에 대해서 시간 적분하여 나타내었다. 이 값은 가스 방출량의 절대 값에 비례하는 것으로 해석한다.

CO의 경우 이온의 질량으로 가스의 종류를 판단하는 QMS의 원리상 CO와 N₂의 질량수가 28로 같기 때문에 구별을 할 수 없으나 TDS 곡선만 보면 그림 11과 같이 두 번의 분압 증가 경향을 보였다. 두 개의 피크 중 고온에서 outgas 양이 더 많으나 고온에서 오랜시간이 지나도록 가스 방출이 지속되는 것으로 보아 heating 초기에는 표면 탈착에 의해 가스분압이 증가하고 격벽재 소성 시 유기물의 연소가스인 CO가 내부에 trap 되어 있다가 고진공과 고온 상태에서 확산에 의해 외부로 배출되는 형태의 곡선이라고 할 수 있다.

CO₂도 CO와 같은 이유로 그림 12와 같이 CO와

Table 2. Gas quantity at increasing temperature section and constant temperature section

	integral of low temp peak(Torr*sec/K)	integral of high temp peak(Torr*sec/K)
H ₂	6.6×10^{-8}	4.6×10^{-7}
H ₂ O	4.6×10^{-8}	1.2×10^{-7}
CO/N ₂	2.6×10^{-8}	8.1×10^{-8}
O ₂	2.1×10^{-9}	5.9×10^{-9}
CO ₂	5.0×10^{-9}	1.4×10^{-8}

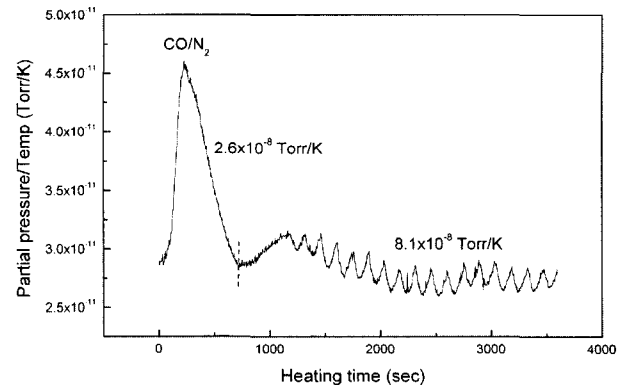


Fig. 11. TDS curve of CO/N₂ (the amount of outgas decreases after temperature reached at 400°C).

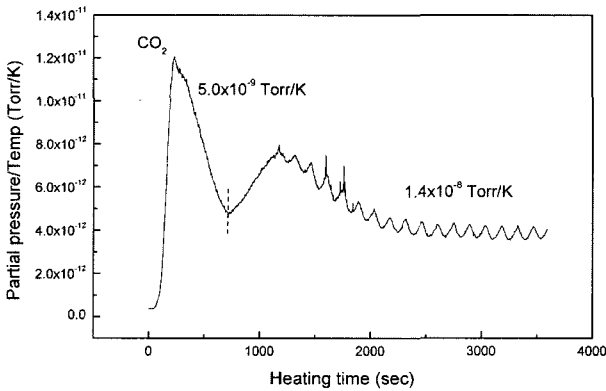


Fig. 12. TDS curve of CO₂ (almost same characteristic of CO/N₂ case).

유사한 경향의 TDS curve를 가지며 방출가스 양도 CO보다는 적으나 변동율이 급격한 것으로 보아 온도에 민감함을 알 수 있다.

4. 결 론

PDP용 격벽재의 outgas는 H₂, H₂O, CO, O₂, CO₂ 5가지이며 outgas의 형태는 승온 초기에 표면탈착과 고온에서 장시간 유지 시 확산에 의한 내부가스의 배출이 주된 메커니즘이라고 생각된다. H₂O의 경우 물리적 흡착과 화학적 흡착물의 탈착이라는 두 번의 분압증가를 85°C와 400°C에서 관찰할 수 있었다. 이때 발생한 가스는 열해리에 의해 분해되었다가 H₂와 O₂로 새로이 생성된다. H₂는 승온시 표면탈착과 H₂O에서 떨어져 나온 H₂에 의해 고온 유지 시에도 지속적인 증가를 보인다. O₂는 온도에 민감하여 승온 시 H₂보다는 방출가스의 분압이 높

고 H₂O의 분해 후 환원된 O₂의 영향으로 H₂와 마찬가지로 고온 유지 시 증가 경향을 보인다. CO의 주된 발생 기구는 승온 시 표면탈착과 고온 유지 시 시료내부에 잔류해있던 연소가스의 확산에 의한 것으로 고온에서의 가스분압이 더 높다. CO₂도 CO와 같은 이유로 CO와 비슷한 가스방출 경향을 보이며 방출량은 적으나 온도에 민감해서 변동 폭은 크다. 이상의 결론은 실험용 chamber 내부에서 실시한 잔류가스분석이며 실제 제품은 표면적에 대한 내부 체적이 작으므로 완전한 배기를 위해서는 제품의 내기온도를 400°C 이상으로 하여 장시간 유지가 필요하다. 또한 PDP용 격벽재의 제조업체마다 분말 및 유기물 조성이 약간씩 차이가 있지만 소성 공정을 거치면서 유기물은 연소되므로 기본적인 연소가스의 종류는 동일하였고 장시간 유지시 재료간의 양적 차이는 없음을 확인했다.

참고문헌

1. Alan Sobel, IEEE Transactions on Plasma Science, 19 (1991) 1032.
2. 이운관, 강춘식, 류지광, 류병길, 안동훈, 대한금속학회지, 36 (1998) 1692.
3. H. Fujii, H. Tanabe, H. Ishiga, M. Harayama, M. Oka, SID Int. Symp. Boston, 23 (1992) 728.
4. Y. Terao, R. Masuda, I. Kolwa, N. Higemoto, H. Sawal, T. Kanamori, SID Int. Symp, Boston, 23 (1992) 724.
5. 배석희, 인상렬, 정광화, 이영백, 신용현, 진공공학, 한국일보 신기술총서, 11 (2000) 281.
6. J. F. O'Hanlon, J. Vac. Sci. Technol., 9 (1991) 1.
7. B. R. F Kendal, J. Vac. Sci. Technol., A5 (1987) 143.