

Fe(ClO₄)₃ 첨가제의 주입에 의한 염화제이철 수용액의 Shadow Mask 에칭속도 향상 효과

김영욱 · 박무룡* · 이형민 · 박광호* · 박진호[†]

영남대학교 공과대학 디스플레이화학공학부

712-749 경북 경산시 대동 214-1

*(주) LG이노텍 생산기술팀

730-713 경북 구미시 구포동 624

(2009년 11월 1일 접수, 2010년 1월 12일 채택)

Effect of Fe(ClO₄)₃ Addition in the Aqueous Ferric Chloride Etchant on the Increase of Shadow Mask Etch Rate

Young Wook Kim, Mooryong Park*, Hyung Min Lee, Gwang Ho Park* and Chinho Park[†]

School of Display and Chemical Engineering, Yeungnam University, 214-1 Dae-dong, Gyeongsan-si, Gyeongbuk 712-749, Korea

*LG Innotek, Co., Ltd., 624 Gupo-dong, Gumi-si, Gyeongbuk 730-713, Korea

(Received 1 November 2009; accepted 12 January 2010)

요 약

CRT 용 shadow mask의 생산속도 향상을 위해 첨가제를 투입한 염화제이철 수용액을 개발하였고 이를 shadow mask의 식각속도 향상에 적용하였다. Fe(ClO₄)₃ 첨가제를 종래의 식각용액인 염화제이철 수용액에 투입한 결과, shadow mask의 식각속도가 크게 향상되었으며, 이때 첨가제의 농도가 증가할수록 식각속도가 증가함을 알 수 있었다. 또한 첨가제가 투입된 식각용액으로 순수 니켈과 철-니켈 합금(Invar 강)의 식각속도를 비교한 결과, 대부분의 공정조건에서 둘 사이의 식각속도 차이가 작음을 알 수 있었고, 이는 첨가제의 투입에 따라 니켈과 철의 식각속도가 모두 향상된 결과로 해석되었다. 첨가제의 주입에 따라 식각속도가 증가하는 이유는, 첨가제 내의 음이온인 ClO₄⁻가 염화제이철 수용액 내의 Cl⁻에 비해 전자를 이동하는 가교로서의 역할이 우수하여 전자를 더 빠르게 이동시킬 수 있기 때문인 것으로 추정된다.

Abstract – A new etchant formulation was developed in this study to increase the shadow mask production rate, utilizing the Fe(ClO₄)₃ as an additive in the aqueous FeCl₃ solution. The shadow mask etch rate increased substantially with the increase of Fe(ClO₄)₃ concentration in the etchant. The etch rate difference between Ni and Invar steel was also reduced with the addition of Fe(ClO₄)₃ for most of the operating conditions, which was caused by the enhanced etch rate of both Ni and Fe by the new etchant. The increase in etch rate with the addition of Fe(ClO₄)₃ to aqueous ferric chloride solution was attributed to the superior electron transfer capability of ClO₄⁻ ion to that of Cl⁻ ion.

Key words: Etching, Aqueous Ferric Chloride Solution, Etchant, Fe(ClO₄)₃, Shadow Mask, Invar Steel

1. 서 론

Shadow mask 제조공정 중 핵심 공정인 식각(etching) 공정은, 노광 공정을 거친 후 감광성수지(photoresist)에 미세 패턴이 형성되어 있는 AK(aluminum-killed) 철 또는 Invar 강(Fe와 Ni의 합금) 위로 이들 강판을 부식시킬 수 있는 식각용액을 균일하게 분사시킴으로써, 강판에 공경을 형성하는 공정이다[1,2]. Shadow mask의 식각에 주로 사용되는 식각용액(etchant)은 염화제이철 수용액으로서, 매우 강한 산화력을 가지고 있으며 다양한 금속 및 합금의 식각에 사용될 수 있는 폭 넓은 반응성을 가지고 있다. 또한 값이 비교적 저렴하고 유

독 가스와 냄새의 발생이 적어 PCB(printed circuit board), 반도체용 lead frame 등 여러 정밀 전자부품의 식각용액으로도 널리 사용되고 있다[3,4]. 상업적으로 주로 사용되고 있는 shadow mask 식각 기술은 분사식각(spray etching) 법으로서, 이를 통해 높은 식각속도(etch rate)와 균일한 공경(etch profile) 형성을 추구하고 있다[5-7]. 분사식각 공정은 제작되는 shadow mask의 품질과 원가에 직접적인 영향을 미치는 공정으로서, 공정 조건의 미세한 변화에 의해 제품의 품질이 현격히 변화되는 특징을 가지고 있다. 예를 들어, 공정 조건 중 식각용액의 온도는 shadow mask의 생산속도와 직결되며, 식각용액의 농도와 비중은 식각속도, 공경, 그리고 표면거칠기에 직간접적인 영향을 미치게 된다. 노즐로부터 분사되는 식각용액의 압력 또한 식각속도와 공경에 영향을 미치며, 식각용액의 유리산도(free HCl 농도)는

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: chpark@ynu.ac.kr

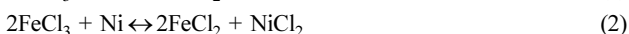
식각용액 내의 슬러지 생성을 억제하는 역할을 한다[3]. 이들 공정 변수들은 서로 매우 밀접한 상호 연관성을 가지고 있어, 식각 공정의 체계적인 관리를 위해서는 각 공정 변수가 식각 공정에 미치는 영향에 대한 근본적인 이해가 필요하다[8-12].

Shadow mask의 생산량과 직결되는 식각 특성은 식각속도이다. 따라서 식각속도를 증진시키기 위한 연구가 꾸준히 지속되어 왔으며, 이는 주로 보다 높은 식각 온도의 사용, 그리고 보다 높은 분사 압력 및 식각액 비중의 사용 등의 형태로 이루어져 왔다[10-13]. 그러나 높은 온도, 압력 및 비중은 식각 장비의 견고성 및 내구성에 대한 부담을 높이는 역효과를 유발하여 장비 가격을 증가시키고, 원가상승 요인을 제공하며, 식각속도의 급격한 증진에 따라 공정의 제어가 어려워지거나 표면거칠기가 높아지는 등 제품 특성에 악영향을 미치기도 한다. 따라서 품질이 우수하고 원가경쟁력이 높으면서 생산성도 뛰어난 shadow mask를 얻기 위해서는 종합적으로 특성이 우수하면서도 식각속도가 높은 식각 공정 조건의 도출이 매우 중요하다고 하겠다.

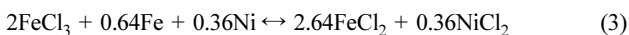
본 연구에서는 shadow mask의 식각에 있어, 공정 변수의 변화를 최소화하면서도 식각속도를 포함한 전반적인 식각 특성들을 획기적으로 개선하기 위한 시도로, 첨가제를 투입한 새로운 식각용액 조성을 개발하고자 하였다. 주요 첨가제로 $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ 를 선정하였고, 이를 종래의 식각용액인 염화제이철 수용액에 첨가하여 식각 특성의 향상을 관찰하였다. 연구개발의 수행에 있어서는 단순한 식각속도 향상의 관점만이 아닌 표면거칠기, 공경 등 식각 공정의 종합적인 특성을 향상시키는 방향으로 실험연구를 진행하였다.

2. 이 론

Shadow mask는 주로 순철인 AK 철(Fe 100%)이나 Fe 과 Ni 의 합금인 Invar 강으로 제조되며, 이러한 shadow mask의 염화제이철 수용액에 의한 식각반응 양론식은 식 (1) 및 (2)와 같이 간단히 나타낼 수 있다.



순철인 AK 철의 경우 식 (1)에 의해 식각반응이 진행되나, 철과 니켈의 합금인 Invar 강은 64 mol%의 Fe 과 36 mol%의 Ni 로 구성되어 있으므로 염화제이철 수용액에 의한 Invar 합금의 식각 총괄반응 양론식은 식 (3)과 같이 나타낼 수 있다.



위 식각반응들은 표면에 위치한 반응 site들(즉, Fe 또는 Ni 원자)과 식각용액 속에 함유된 Fe^{3+} 이온 간의 전자 이동 메커니즘에 의해 이루어진다[5-7]. 그러나 실제 식각반응기 내부에서는 보다 복잡한 과정을 통해 식각이 진행되며 이를 요약하여 정리하면 아래와 같다.

- ① Fe^{3+} 이온의 etchant bulk로부터 금속 표면으로의 확산
- ② Fe^{3+} 이온의 금속 표면으로의 흡착
- ③ 금속 표면에서의 전자 이동 반응



- ④ 금속 표면으로부터의 Fe^{2+} 이온과 Ni^{2+} 이온의 탈착
- ⑤ 탈착된 이온들의 etchant bulk로의 확산

한편, 상업적인 shadow mask 식각 공정에서는 식각반응 전환율(즉, 식각용액 내의 Fe^{2+} 이온의 Fe^{3+} 이온에 대한 상대적인 발생 농도), 비중, 그리고 식각용액 내 HCl 의 농도는 보다 취급과 관리가 편리한 단위인 피로도(F: fatigue ratio), 상대 비중(BeH; 보메), 그리고 유리산도(free acid concentration)로 각각 정의하여 사용하고 있으며, 이는 다음과 같이 정의된다[13].

$$\text{피로도} = \frac{\text{FeCl}_2}{\text{FeCl}_3 + \text{FeCl}_2} \times 100(\%) \quad (6)$$

$$\text{BeH} = 145 \left(\frac{\text{비중} - 1}{\text{비중}} \right) \quad (7)$$

$$\text{유리산도} = \frac{\text{HCl}}{\text{FeCl}_3 + \text{FeCl}_2} \times 100(\%) \quad (8)$$

실제 shadow mask의 생산에 있어서는 위의 세 가지 주요 공정변수와 더불어 식각 온도, 분사 압력 및 식각용액의 pH도 함께 관리되며, 공경의 재현성과 균일성을 얻기 위해 분사식각 시스템의 설계에 있어서는 분사식각 반응기의 개수, 반응기 내 분사 노즐의 개수 및 간격, 노즐의 회전수와 회전각도, 그리고 주어진 식각속도에 최적화된 shadow mask 이동 속도 등이 조절된다.

3. 실 험

Fig. 1은 실험에 사용된 교반 식각반응기의 개략도이다. 이 반응장치는 항온수조 안에 교반 막대와 비커들이 설치되어 있어 항온 조건에서 식각이 이루어질 수 있도록 설계되었고, 회전축에 장착된 교반기는 식각용액에 의해 식각이 전혀 되지 않는 Ti 재질로 제작하였다. 또한 교반기의 회전수를 정확히 조절할 수 있도록 하고 시편을 액의 흐름에 수직하게 함으로써 실제 shadow mask의 분사식각 공정 조건과 근사한 식각 조건을 얻을 수 있도록 설계하였다.

본 연구에서는 정확한 반응속도 data를 실험으로부터 추출하기 위하여 식각용액의 피로도 변화가 반응 전후를 통해 10% 미만으로 일어나도록 미분반응(differential reaction) 조건을 확립하였고, 이에 준하여 재현성 있는 실험 범위를 결정하였다. 새로운 식각용액은 염화제이철 수용액에 $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ 첨가제를 투입하여 제조하였고, 제조된 식각용액의 피로도는 양론식에 의해 정량된 시편을 염화제이철 수용액에 용해시켜 조절하였으며, 반응 전후의 피로도 측정은 EDTA(ethylenediaminetetraacetic acid) 적정법을 사용하였다[14]. 종래의 염화제이철 식각용액의 조성과 본 연구에서 새로이 개발하여 사용한

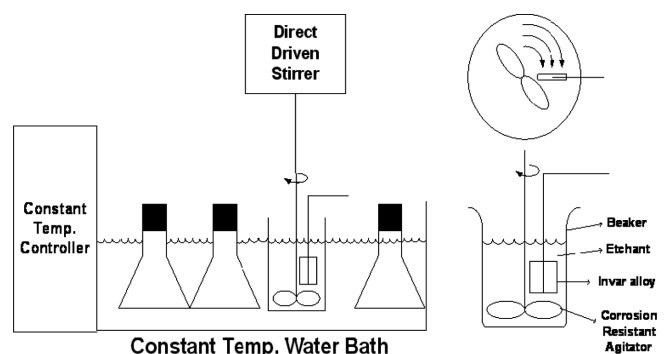


Fig. 1. Schematic of the experimental stirred-bath shadow mask etching system.

Table 1. Typical composition of a conventional aqueous ferric chloride etchant used in commercial shadow mask production

Species	Mole Fraction(%)	Molarity(M)
HCl	1.01	0.41
NiCl ₂	2.95	0.34
FeCl ₂	7.65	0.90
FeCl ₃	32.13	2.95
H ₂ O	56.27	46.55
Total	100%	51.15 M

Table 2. Typical composition of a newly developed etchant with a Fe(ClO₄)₃ addition in aqueous ferric chloride solution

Species	Mole Fraction(%)	Molarity(M)
HCl	0.84	0.3428
NiCl ₂	2.46	0.2829
FeCl ₂	6.38	0.7495
FeCl ₃	26.80	2.4610
H ₂ O	50.51	41.7540
Fe(ClO ₄) ₃	12.93	0.4166
Total	100%	46.0697 M

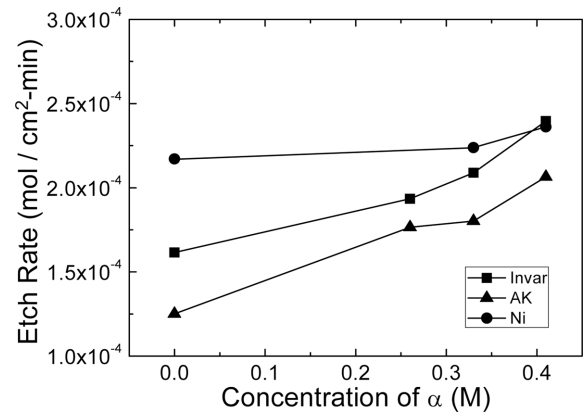
첨가제가 투입된 식각용액의 조성을 Table 1과 2에 각각 나타내었다. 실험은 이러한 식각용액 조성을 기본으로 하여 다른 여러 공정변수들을 변화시키면서 진행되었다. 한편 식각용액의 유리산도는 용액의 HCl 농도를 변화시킴으로써 조절하였고, 식각용액의 보메는 물 첨가량에 의해 조절하였다. 식각용액의 보메와 유리산도의 측정은 보메 측정기와 pH 측정기에 의하였다.

식각반응에 앞서 일정한 피로도의 식각용액 700 mL를 Fig. 1에 나타난 바와 같이 1,000 mL 비커에 담아 항온조에 고정하여 일정한 온도를 유지시킨 후, 교반기를 적정 회전수로 회전시키면서 정상상태를 유지하였다. Invar 시편, AK 시편, 또는 Ni 시편을 2×2 cm² 크기로 절단하여 아세톤으로 표면세정을 한 후, 식각용액에 담겨 여러 반응조건에서 75초간 식각한 후 초순수로 세척하고 건조하였다. 그리고 식각 전후의 시편의 질량 변화(증, 감소된 시편의 질량)를 측정함으로써 식각속도를 구하였고, 주사전자현미경(SEM)을 통하여 식각 후 식각된 시편 표면의 거칠기를 확인하였다. 시편은 상업적인 분사식각 공정에서 일어나는 식각용액의 흐름을 모사하기 위해 비커 내부의 유체 흐름에 수직하게 위치시켰다.

식각용액의 온도는 45~70 °C, 보메는 44.5~47.5, Fe(ClO₄)₃ 첨가제의 농도는 0.1~0.5 M 범위에서 각각 변화시켰으며, 식각용액의 피로도는 19.5~20.5(평균 19.9%)로, 그리고 유리산도는 0.7~1.5%로 유지하였다. 이들 공정변수들의 실험 범위는 실제 상업용 shadow mask 생산 라인의 운전 조건을 모두 포함하는 범위이다. 한편 식각 후 공경(etch profile)의 품질을 평가하는 방법 중의 하나인 식각인자(etching factor)는 식각된 공경에 있어 수직방향의 식각 깊이와 수평방향의 식각 깊이를 비로 나타낸 것인데, 본 연구에서는 식각 전의 공경의 수평방향의 길이를 SEM으로 측정하고 식각 후 식각된 깊이와 수평방향의 식각 깊이를 SEM으로 각각 측정함으로써 식각인자를 정확히 구할 수 있었다.

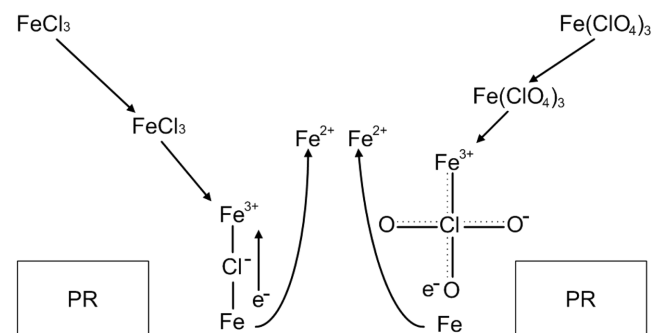
4. 결과 및 고찰

Fig. 2는 염화제이철 수용액에 첨가된 Fe(ClO₄)₃ 첨가제(α)의 농도

**Fig. 2.** Effect of the addition of Fe(ClO₄)₃ (α) into the aqueous ferric chloride solution on the etch rate. Fixed process condition: F=19.5~20.5, Be'=46.5, stirrer speed=700 rpm, etchant temperature=55 °C.

에 따른 AK 철, Invar 강 및 순수 니켈 각 시편의 식각속도의 변화를 나타내는 그래프이다. 같은 첨가제 농도에서, 일반적으로 순수 니켈, Invar 강, AK 철의 순으로 식각속도가 높게 나왔으며, 첨가제의 농도가 증가함에 따라 모든 시편들의 식각속도도 증가함을 알 수 있었다. Fig. 2 실험에 있어서의 기본 공정변수 값들로서, 피로도(F)는 반응 전후로 19.5~20.5 이내, 식각용액의 온도는 55 °C, 그리고 보메는 46.5를 각각 사용하였다. 한편 본 연구의 모든 식각 실험에 있어 유리산도(free acid concentration)는 슬러지인 수산화철의 발생을 방지하기 위하여 0.7~1.5% 이내로 유지하였고, 식각 시간은 미분반응 조건이 확립되는 수준인 75 초로 고정하였다.

Fe(ClO₄)₃ 첨가제에 의해 본 연구에서 실험한 모든 금속 시편들의 식각속도가 증가되는 예상 메커니즘을 Fig. 3에 나타내었다. 전하이동 반응(electron transfer reaction)의 종류에는 크게 두 가지가 있는데, 그 하나는 내부권(inner-sphere) 전하이동 반응이며 다른 하나는 외부권(outer-sphere) 전하이동 반응이다. 내부권 전하이동 반응은 전자의 이동이 리간드(ligand) 가교 역할에 의해 일어나는 메커니즘이며, 외부권 전하이동 반응은 전자의 이동이 하나의 금속 중심에서 다른 금속 중심으로 직접적으로 이동하여 일어나는 반응을 말한다 [15]. 본 연구에서 첨가제가 염화제이철 수용액에 첨가되었을 때 식각속도가 증가하는 이유는 위 둘 중 내부권 전하이동 반응에 의한 것으로 추정된다. 왜냐하면 그림에도 나타내었듯이, 첨가제의 음이온인 ClO₄⁻가 염화제이철의 수용액 상의 음이온인 Cl⁻보다 전자를 이동하는 가교로서의 역할이 보다 우수하여 전자를 더 빠르게 이동시

**Fig. 3.** Schematic of the etch rate enhancement mechanisms.

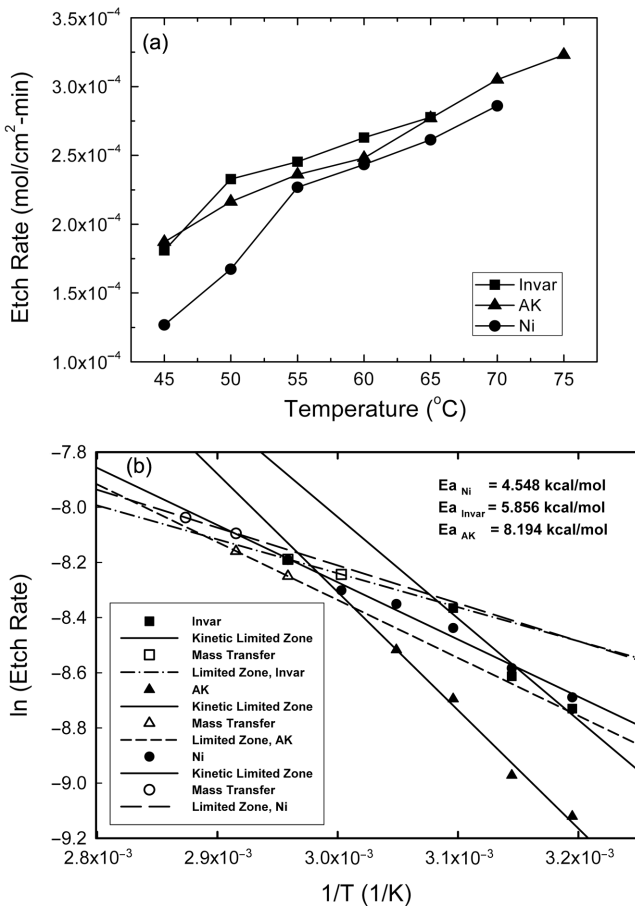


Fig. 4. (a) Effect of etchant temperature on the etch rate using new etchant; (b) the Arrhenius plot for etching reactions using new etchant. Fixed process condition: F=19.5-20.5, Be'=46.5, stirrer speed=700 rpm, concentration of $\alpha=0.41$ M.

킬 수 있기 때문이다. Taube의 내부권 전자이동 반응 이론[16]에 따르면, 반응속도는 가교 역할을 하는 음이온의 입체효과에 영향을 받는데, 음이온의 크기가 클수록 입체효과가 크고 이 경우 반응속도가 증가한다는 것이다. 본 연구의 경우 ClO_4^- 의 크기는 약 1.37×10^{-10} m로서 Cl^- 의 1.21×10^{-10} m에 비해 훨씬 크므로 Taube의 이론에 의하여 첨가제가 염화제이철 수용액에 첨가되었을 때가 식각속도가 증가하는 것으로 추정된다[17].

Fig. 4(a)와 4(b)는 각각 첨가제의 농도를 0.41 M로 고정시키고 반응 온도를 40~75 °C 범위 내에서 5 °C씩 변화시키면서 식각속도를 조사한 그래프와 이를 Arrhenius plot한 결과이다. 반응 온도가 증가할수록 식각속도는 예상대로 증가하였으며, 이는 표면반응 속도와 물질전달 속도의 증가가 복합적으로 작용하여 나타나는 결과로 해석된다[13]. 한편 Fig. 2에서도 보았듯이 첨가제가 투입됨에 따라 순수 니켈과 Invar 간의 식각속도 차이는 점차 줄어들며, Fig. 4의 조건에서는 55 °C 부근(Invar 강 양산 조건)에서 식각속도의 선택도(즉, Ni와 Invar의 식각속도 비)가 1에 가깝게 나오는 것을 알 수 있었다. 이는 첨가제의 투입에 따라 Ni와 Fe의 식각속도가 모두 증가하여 생기는 현상으로, 생산 현장에서 적절한 공정조건을 사용할 경우 Invar 내의 Ni 함량 변화에 관계없이 Invar 강의 식각속도를 비슷하게 유지할 수 있는 것을 의미한다고 하겠다. 즉, 생산원가의 절감을 위해 저급 Invar 강(Ni의 조성이 불균일한 Invar 강)을 사용하더라도 식각

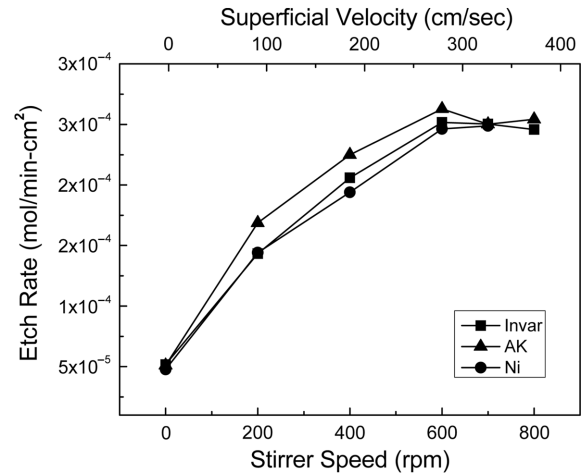


Fig. 5. Effect of stirrer speed on etch rate. Fixed process condition: F=19.5-20.5, Be'=46.5, etchant temperature=60 °C, concentration of $\alpha=0.41$ M.

속도의 균일성을 확보할 수 있다는 가능성을 보여주는 결과라 하겠다. Fig. 4(b)의 Arrhenius plot에서는 모든 시편에 대해 표면반응속도 율속 영역과 물질전달속도 율속 영역을 확인할 수 있었고, 이중 표면반응속도 율속 영역에서 구한 각 시료의 식각반응 활성화 에너지(apparent activation energy; E_a)는 Invar 강 5.856 kcal/mol, AK 철 8.194 kcal/mol, 그리고 순수 니켈 4.548 kcal/mol이었다. 이를 종래의 식각용액(첨가제=0 M)을 사용한 경우의 각 시편의 식각반응 활성화 에너지와 비교해 보면, Invar 강 10.057 kcal/mol, AK 철 12.194 kcal/mol, 그리고 순수 니켈 6.666 kcal/mol로서, 첨가제를 투입한 식각용액의 반응 활성화 에너지가 첨가제가 없는 경우에 비해 시편에 관계없이 모두 낮음을 알 수 있었다. 반응 활성화 에너지가 낮다는 것은 식각반응이 온도에 비교적 덜 민감하다는 것을 의미하는 것으로서, 이도 역시 첨가제의 투입에 따라 전반적으로 식각속도가 향상된 것을 뒷받침해주는 결과라 하겠다.

첨가제의 투입량을 0.41 M로 고정시킨 상태에서 교반 회전수를 변화시켜 가면서 식각속도의 변화를 측정한 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 그림에서 superficial velocity는 시편을 지나가는 식각용액의 평균 유속을 의미한다. 모든 시편에 대해 교반기의 회전수가 증가함에 따라 식각속도는 단순 증가하다가 일정 회전속도 이상이 되면 증가가 멈추는 것을 알 수 있었다. 교반기의 회전수가 증가함에 따라 식각속도가 증가하는 이유는, 회전수가 증가할수록 시편 표면 근처에서의 식각용액의 유속이 증가하게 되고 유속의 증가는 기관 표면 위 정체층의 두께를 얇게 하는 효과를 초래하여 Fe³⁺ 이온의 표면으로의 확산속도와 Fe⁺² 이온의 유체 bulk로의 확산속도 등 물질전달속도를 증가시키기 때문이다. 한편 약 650 rpm 이상의 영역에서는 rpm의 증가에 의한 식각속도의 증가가 줄어들어 식각속도가 포화됨을 알 수 있었다. 이는 700 rpm 이상의 영역에서는 각 시편의 식각반응이 물질전달 속도를 결정하는 변수들에 민감하게 의존하는 영역에서 벗어나고 있음을 의미한다. 따라서 본 연구에서는 데이터의 정확성 및 재현성을 위하여 식각반응 시 700 rpm을 고정 회전수로 사용하였다.

Fig. 6은 첨가제의 농도 변화에 따른 식각선택도의 변화를 나타내는 그래프이다. 첨가제의 농도가 증가할수록 식각선택도는 점점 향상되어 순수 니켈과 Invar 강 사이의 식각속도 차이가 줄어들음을 알

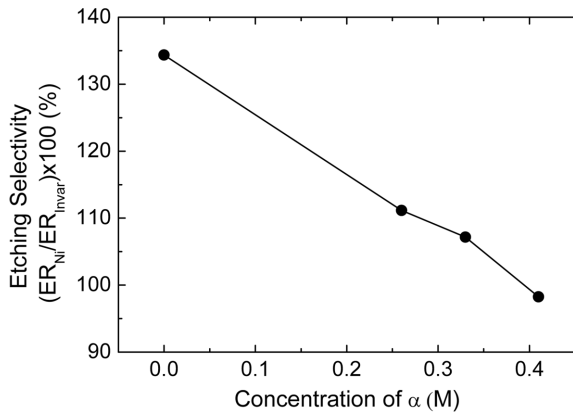


Fig. 6. Etching selectivity dependence on α concentration. Fixed process condition: F=19.5~20.5, Be'=46.5, etchant temperature=55 °C, stirrer speed=700 rpm.

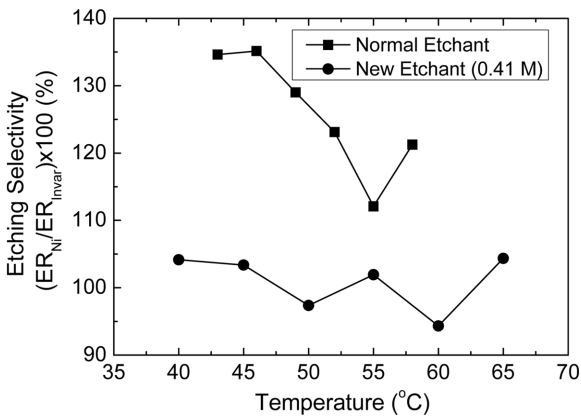


Fig. 7. Etching selectivity dependence on temperature. Fixed process condition: F=19.5~20.5, Be'=46.5, stirrer speed=700 rpm.

수 있는데, 이는 첨가제 투입에 의한 니켈의 식각속도 증가율이 Invar 강의 식각속도의 증가율보다 작기 때문에 나타나는 결과로 해석된다. 한편 Fig. 7은 첨가제를 투입하여 최적 농도로 판단되는 0.41 M로 제조한 새로운 식각용액을 사용한 경우 식각용액의 온도 변화에 따른 식각선택도를 나타낸 그래프인데, 40~55 °C의 광범위한 온도 범위에서 식각선택도가 거의 100%에 근접함을 알 수 있다. 이는 첨가제가 투입되지 않은 기존의 염화제이철 수용액 식각용액에서 볼 수 없었던 결과이다. 별도의 실험에서 첨가제가 투입된 경우의 보메 변화에 따른 식각선택도도 조사하였는데, 그 결과 45.5~46.5의 비중 범위에서 식각선택도가 모두 약 100%에 육박함을 알 수 있었다.

첨가제의 투입 농도 변화에 따른 AK 철 및 Invar 강의 식각 후 표면거칠기를 SEM을 통해 관찰한 사진들을 Fig. 8과 9에 각각 나타내었다. 두 경우 모두 첨가제의 농도가 증가할수록 표면거칠기가 일반적으로 높아지는 것을 알 수 있었고, AK 철에 비해 Invar 강의 경우가 비교적 첨가제의 농도 변화에 영향을 덜 받음을 알 수 있었다. 이는 첨가제의 투입에 따라 식각속도가 크게 높아진 것에 따른 현상으로서, AK 철을 식각하는 경우에는 식각온도의 조절 등 제품의 질을 확보하기 위한 공정조건의 미세조절이 요구됨을 보여주는 결과라 하겠다. 그러나 최근 shadow mask 제품의 대부분을 형성하고 있는 Invar 강의 경우에는 식각선택도 및 식각속도가 모두 첨가제의 투입에 의해 향상됨을 보여 주고 있으므로 이는 매우 고무적인 결과라 하겠다. 특히 식각선택도의 향상은 Invar 강 내의 Ni 함량의 불균일성

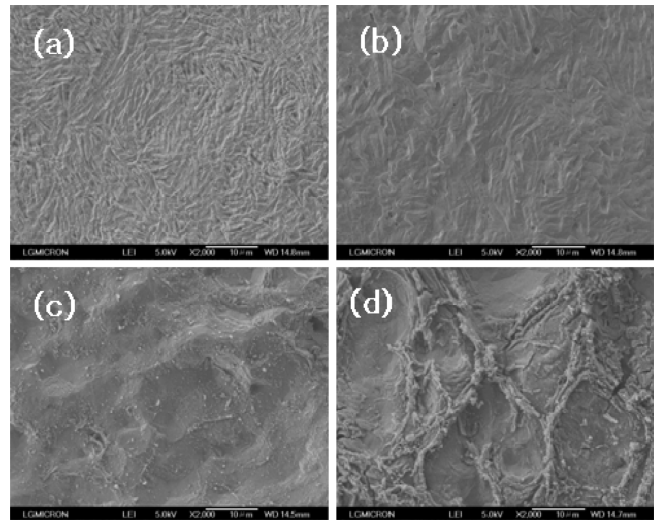


Fig. 8. Effect of α addition on AK roughness: (a) 0 M, (b) 0.27 M, (c) 0.41 M, (d) 0.64 M. Fixed process condition: F=19.5~20.5, Be'=46.5, etchant temperature=55 °C, stirrer speed=700 rpm.

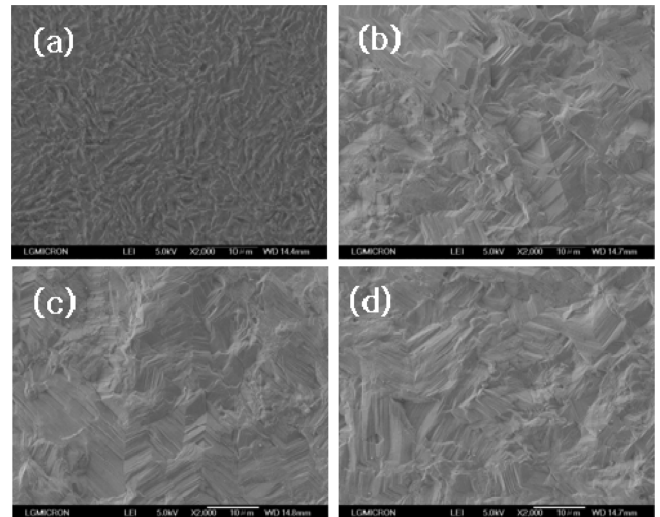


Fig. 9. Effect of α Addition on Invar Roughness: (a) 0 M, (b) 0.27 M, (c) 0.41 M, (d) 0.64 M. Fixed process condition: F=19.5~20.5, Be'=46.5, etchant temperature=55 °C, stirrer speed=700 rpm.

을 식각 공정에서 극복할 수 있는 가능성을 보여주는 것으로서, 생산원가의 절감을 위한 저급 Invar 강(즉, Ni의 조성이 불균일한 비교적 값이 싼 Invar 강)의 양산라인으로의 투입도 가능하게 해주는 결과이다. Fig. 10은 첨가제의 농도를 최적 값(0.41 M) 근처로 유지하면서 보메의 변화(물 함량의 조절을 통해)에 따라 Invar 강 시편을 식각한 후 표면거칠기를 최적화한 사진들이다. 그 결과 비교적 높은 보메인 50과 0.478 M의 첨가제 농도에서 매우 우수한 표면거칠기를 구현할 수 있음을 알 수 있었다. 식각용액의 비중이 증가할수록 표면거칠기가 개선되는 현상은 일반적인 것으로서, 보메의 증가에 따라 물리적 타력에 의한 식각속도의 증가와 식각선택도의 개선이 동시에 일어나기 때문이다.

Fig. 11은 같은 공정조건에서 AK 철 현상품으로 첨가제의 농도 변화에 따라 시편을 식각한 후 식각인자를 구하여 그래프로 나타낸 결과이고, Fig. 12는 같은 첨가제 농도에서 온도 변화에 따라 식각인자의 변화를 관찰한 그래프이다. 그림에도 나타났듯이 기존 식각용액

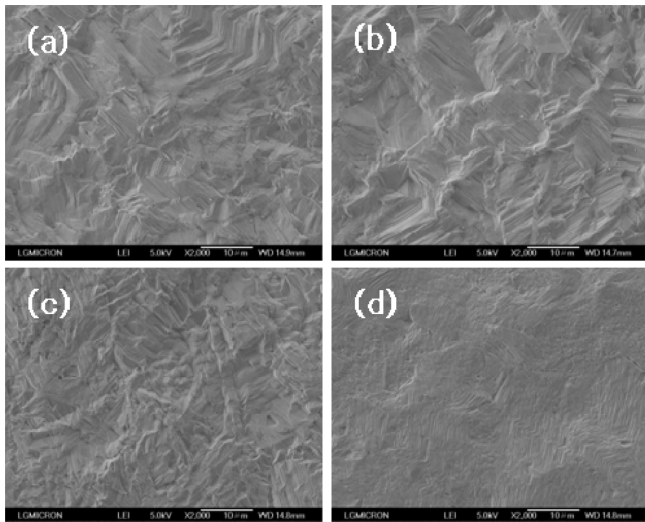


Fig. 10. Effect of Baume on Invar roughness: (a) 42.5 Be', 0.372 M; (b) 44.5 Be', 0.4 M; (c) 48.5 Be', 0.45 M; (d) 50 Be', 0.478 M. Fixed process condition: F=19.5~20.5, etchant temperature=55 °C, stirrer speed=700 rpm.

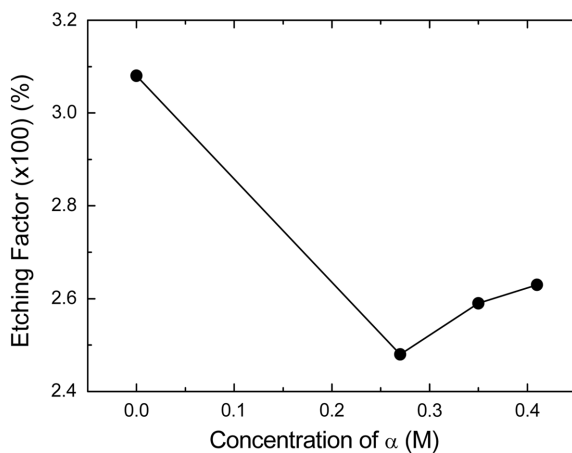


Fig. 11. Effect of α Addition on AK etching factor. Fixed process condition: F=19.5~20.5, Be'=46.5, etchant temperature=55 °C, stirrer speed=700 rpm.

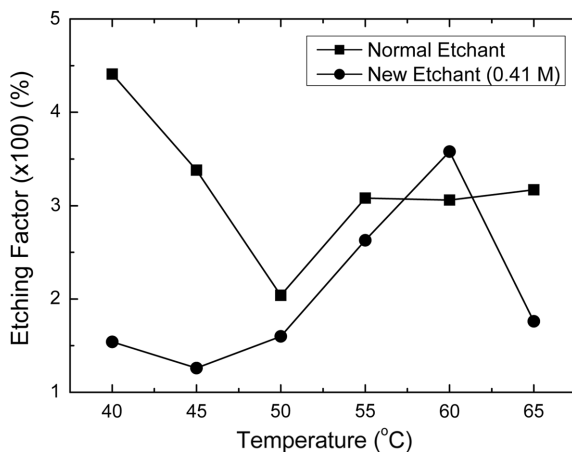


Fig. 12. Effect of Temperature on AK Etching Factor. Fixed process condition: F=19.5~20.5, Be'=46.5, concentration of α =0.41 M, stirrer speed=700 rpm.

으로 식각했을 때의 식각인자가 가장 좋게 나왔으며, 첨가제의 농도가 증가할수록 일반적으로 식각인자가 나빠짐을 알 수 있었다. 식각인자는 그 값의 크기가 클수록 깊이 방향으로의 식각이 수평방향으로의 식각에 비해 보다 활발히 일어나, 제품의 공경을 균일하게 구현하고 shadow mask의 공경 크기를 작게 유지할 수 있어, 보다 선풍도가 좋은 shadow mask 제품의 생산이 가능하다고 하겠다. 이러한 관점에서 볼 때 첨가제의 투입은 아직도 개선의 여지가 많다고 하겠다. 보매의 정밀 조정 등 추가적인 공정변수의 조절을 통해 식각인자 문제는 해결될 수 있을 것으로 예측된다.

5. 결 론

본 연구에서는 염화제이철 수용액을 사용한 기존의 shadow mask 식각 공정을 개선하고 생산성을 높이기 위하여 첨가제를 사용한 새로운 식각용액을 개발하였으며, 이의 공정 특성들을 조사하였다. $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ 를 첨가제로 사용한 결과, 첨가제의 농도가 증가할수록 모든 shadow mask 시편들의 식각속도가 증가하였고 이때, 순수 니켈, Invar 강, AK 철의 순으로 식각속도가 크게 나왔으며, 식각속도의 선택도도 첨가제의 투입이 따라 개선됨을 알 수 있었다. 이러한 결과는 $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ 내의 음이온인 ClO_4^- 가 염화제이철 수용액 내의 음이온인 Cl^- 보다 전자를 이동하는 가교로서의 역할이 우수하여 전자를 더 빠르게 이동시킬 수 있기 때문인 것으로 해석되었다. 한편 첨가제의 투입과 적절한 공정 조건을 사용할 경우, Ni와 Fe의 식각속도를 비슷하게 유지할 수 있어 저급 Invar 강을 사용한 식각 공정의 선택도 향상 가능성도 보여주었다. 단, 한가지 문제점으로 관찰된 것은 기존의 식각용액에 비해 첨가제가 투입된 경우 식각 후의 식각인자가 낮은 것으로서, 이에 대한 추가적 연구개발이 요구된다.

감 사

본 연구는 (주)LG이노텍의 연구비 지원 그리고 교육과학기술부와 한국산업기술재단의 지역혁신인력양성사업 연구비 지원에 의해 수행되었습니다. 또한 이 연구에 참여한 연구원 중 일부는 2단계 BK21 사업의 지원을 받았습니다.

참고문헌

1. Moscony, J. J., Matthies, D. L. and Nosker, R. W., "The Evolution of the Shadow-Mask Tube," *J. SID*, **7**, 6(1991).
2. Allen, D. M., et al., "Surface Textures and Process Characteristics of the Electrolytic Photoetching of Annealed AISI 304 Stainless Steel in Hydrochloric Acid," *Precision Engineering*, **5**, 51 (1983).
3. Ueda, R., "Chemical Machining by Ferric Chloride Etchant," *Corrosion Eng.*, **38**, 231-237(1989).
4. Lewis, R. J. Sir., "Sax's Dangerous Properties of Industrial Materials," 8th ed., Van Norstrand Reinhold, New York(1992).
5. Maynard, R. B., Moscony, J. J. and Saunders, M. H., "Ferric Chloride Etching of Low Carbon Steels," *RCA Review*, **45**, 73 (1992).
6. Ueda, R., Asakura, S., Tanozaki, Y. and Sugiura, T., "Analysis of Spray Etching Rate of Ferric Chloride Etchant," *Hyoman Gijutsu*, **43**, 48(1992).

7. Allen, D. M. and Hegarty, A. J., "Surface Textures of Annealed AISI 304 Stainless Steel Etched by Aqueous Ferric Chloride-hydrochloric Acid Soution," *T. I. Met. Finish.*, **59**, 25-29(1981).
8. Moscony, J. J., Maynard, R. B., Wetzel, C. M., Eshleman, C. C. and Saunders, M. H., "Optimization of the Ferric Chloride Etching of Shadow Masks," *J. SID*, **4**, 231(1996).
9. Maynard, R. B., Moscony, J. J. and Saunders, M. H., "Ferric Chloride Etching of Low Carbon Steels," *RCA Rev* **45**, 73(1984).
10. Visser, A., Weissinger, D. and Ullmann, E., "Pray Etching, Mechanism of Removal, Removal Rate, and Surface Structure During Spray Etching of Stainless Steel with Ferric Chloride Part II," *Galvanotechnik*, **75**, 14(1984).
11. Visser, A., Weissinger, D. and Ullmann, E., "Material Processing by Spray Etching. Part III. Etching Precision," *Galvanotechnik*, **76**, 442(1985).
12. Allen, D. M., Hegarty, A. J. and Horne, D. F., "Surface Textures of Annealed AISI 304 Stainless Steel Etched by Aqueous Ferric Chloride-Hydrochloric Acid Solutions," *Trans. Inst. Met. Finish.*, **59**, 25(1981).
13. Yoon, D., Lee, G. and Park, C., "Studies on the Ferric Chloride Etching of Shadow Masks," *HWAHAK KONGHAK*, **38**(3), 393-397(2000).
14. Fischer, R. B. and Peters, D. G., "A Brief Introduction to Quantitative Chemical Analysis," W. B. Saunders Company, Philadelphia (1969).
15. Holleman, A. F. and Wiberg, E., "Inorganic Chemistry," Academic Press: San Diego(2001).
16. Taube, H., Myers, H. and Rich, R. L., "Observations on the Mechanism of Electron Transfer in Solution," *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 4118-4119(1953).
17. Yoon, Y., Amy, G., Cho, J. and Pellegrino, J., "Systematic Bench-Scale Assessment of Perchlorate (ClO₄⁻) Rejection Mechanisms by Nanofiltration and Ultrafiltration Membranes," *Sep. Sci. Technol.*, **39**, 2105-2135(2004).