

工學碩士學位論文

水溶性 UV硬化性 樹脂를 利用한 螢光體
微細패턴 形成에 관한 研究

指導教授 南 壽 龍

이 論文을 爲한 學位論文 提出함



2002년 2월

釜慶大學校大學院

印刷工學科

趙 祥 訓

趙祥訓의 工學碩士 學位論文을 認准함

2001 年 12月 26日

主 審 理學博士 李 相 南



委 員 理學博士 鄭 淵 泰



委 員 工學博士 南 壽 龍



목 차

목 차	i
List of figures	ii
Abstract	vi
1. 서 론	1
2. 이 론	3
2-1. 자외선 경화 시스템의 개요	3
2-2. UV 램프	3
2-3. 자외선 경화 시스템의 특징	5
2-4. UV 경화 재료의 조성	5
2-5. UV 경화 재료의 응용분야	10
2-6. 미세가공	11
2-7. 형광 표시관의 개요	12
3. 실 험	15
3-1. 시료	15
3-1-1. UV경화성 수지	15
3-1-2. 광중합 개시제	15
3-2. 실험방법	18
3-2-1. 형광체 페이스트 제조 방법	18

3-2-2. 미세패턴 형성방법	18
3-2-3. 소성특성 측정	19
3-2-4. 레올로지 특성 측정	19
3-3. 측 정	22
3-3-1. 패턴형태 분석	22
3-3-2. TGA 분석	22
3-3-3. 페이스트의 레올로지 특성	22
4. 결과 및 고찰	23
4-1. 모노머 종류에 따른 형광체 페이스트의 패턴특성	23
4-2. 모노머 종류에 따른 형광체 페이스트의 소성특성	29
4-3. 레올로지 특성	33
5. 결 론	37
참고문헌	38

List of Figures

Figure 1. Electromagnetic spectrum	3
Figure 2. UV curable formulation	6
Figure 3. General application of UV curable resin	10
Figure 4. Schematic diagram of photolithography	11
Figure 5. VFD structure and operating principle	13
Figure 6. Manufacture process of paste	20
Figure 7. Manufacture process of anode pattern using photolithography	21
Figure 8. Line & space pattern on glass substrate printed insulation	25
Figure 9. By using DPHA, dot & space pattern on glass substrate printed insulation in which is through hole (dot width $600 \times 600 \mu\text{m}$, space width $50 \mu\text{m}$)	27
Figure 10. By using DPCA-60, dot & space pattern on glass substrate printed insulation in which is through hole (dot width $600 \times 600 \mu\text{m}$, space width $50 \mu\text{m}$)	28
Figure 11. TGA measurement results.((a) modified DPHA/prepolymer, (b) modified DPCA-60/prepolymer 5/45wt% mixtures.)	30
Figure 12. SEM micrographs after firing	32
Figure 13. Strain vs storage modulus for binder / phosphor blends (DPCA60 = 5wt%)	34
Figure 14. Shear rate vs viscosity for binder / phosphor blends (DPCA60 = 5wt%)	35
Figure 15. Shear rate vs stress for binder / phosphor blends (DPCA60 = 5wt%)	36

List of Tables

Table 1. General characteristics of prepolymer	7
Table 2. General chemical structures of prepolymer	8
Table 3. Radical polymerization system of photoinitiator	9
Table 4. Properties of monomer	15
Table 5. Chemical structures of monomer and photoinitiators	17
Table 6. Blend system of monomer/prepolymer/phosphor	23

A Study on Phosphor Micro-patterning used the Water-soluble UV-Curable Resin

Sang-Hun Cho

*Department of Graphic Arts Engineering, Graduate school,
Pukyong National University*

Abstract

UV-curable resin has the properties of quick-drying, high productivity at low temperature, energy saving, space saving, solventless, non-polluting and low-stinking, and thus, UV-curing system has been widely used in the fields of printing inks, adhesives, paints and coating agents.

Screen printing technique is one of most economic methods to produce functional patterns. By forming the necessary pattern, this method has high efficiency of using materials. Besides several advantages such as low cost of equipment investment, simple process, high productivity, flexibility of using materials and so on are main reason for its popularity.

In spite of these advantages, the current screen printing has a limitation of forming high density and definition patterns, because the pattern forming of screen printing is available to about 100 μ m gap. Therefore, in order to overcome this limitation, photolithography was used instead. Generally, in case of using photolithography, non-reacted parts are developed and removed by a solvent or alkaline aqueous solution as developer, which are harmful to human and environment. Thus an environment-friendly developing method is required inevitably.

This study has been executed to phosphor micro-patterning used UV-curable resin. The phosphor micro-patterning properties of this photoresist were investigated under irradiation of UV light low pressure mercury lamp. When the exposed photoresist film was developed by pure water developer, the resolution of this photoresist was about 50 μ m.

1. 서 론

현대는 정보화 사회로서 정보처리 시스템의 발전과 보급에 따른 디스플레이의 중요성이 강조되고 있다. 이러한 정보 표시 소자 중, 현재 CRT(cathod ray tube)가 주종을 이루고 있으나, 부피, 구동 전압 등의 측면에서 불리한 점이 많아 새로운 표시소자의 개발이 요구됨에 따라 차세대 디스플레이로 분류되는 FPD(flat panel display)가 개발되었다. FPD는 평판형이면서 두께가 얇고 가벼운 장점을 가지고 있다. 동작 원리나 응용에 따라 여러 가지로 구분할 수 있지만 빛이 직접 방출되는 발광형과 광원을 별도로 쓰는 수광형으로 구분된다.

발광형으로는 PDP(plasma display panel), FED(field emission display), ELD(electro luminescent display), VFD(vacuum fluorescent display), LED(light emitting diode) 등 다양하며, 수광형은 주로 LCD(liquid crystal display)를 말하며, 이는 다시 TN(twisted nematic), STN(super twisted nematic), TFT(thin film transistor) 등으로 나눌 수 있다.

FPD 제작에 스크린인쇄 기법이 여러 분야에 적용되고 있다. 그 이유는 스크린 인쇄 기법이 기능성 패턴을 형성하는데 가장 경제적인 방법 중의 한가지라고 할 수 있다. 즉 필요한 부분에만 패턴을 형성하므로 재료의 이용 효율이 좋다. 또한 설비 투자비가 적게 들고, 공정수가 적고, 생산성이 높고, 동일 프로세스로 여러 가지 재료를 사용할 수 있는 등 많은 장점이 있기 때문에 널리 사용되고 있다¹⁾.

그러나 표시패턴을 더욱 미세화, 고정밀도화 하려면 현재 주류를 이루고 있는 스크린 인쇄법에는 한계가 있다. 즉 현재 스크린 인쇄에서의 정밀패턴 형성은 100 μ m가 한계라고 할 수 있다. 이 한계를 극복하기 위해서 이용되는 방법이 포토 리소그래피(photolithography)법^{2,3)}이다.

일반적으로 포토리소그래피법을 이용하여 형광체 패턴을 형성시킬 때는 주로 미반응 부분을 용제(1,1,1-trichloroethane) 또는 알칼리 수용액(Na_2CO_3)으로 현상하여 제거하는 방법이기 때문에 인체 및 환경에 악영향을 미치게 된다. 따라서 환경 친화적인 현상 방법이 절실히 요구되고 있다.

본 연구에서는 상기의 스크린인쇄 기법의 한계를 극복하고 환경 친화적인 방법으로 미세패턴($50\mu\text{m}$)을 형성시키기 위하여 수용성 UV경화성 수지, 모노머, 광개시제, 첨가제를 이용하여 순수 현상으로 미세패턴 형성기술 개발을 연구 목적으로 하였다.

2. 이 론

2-1. 자외선 경화 시스템의 개요

자외선(Ultra-Violet, UV)경화 시스템은 도료, 잉크, 접착제 등에 자외선을 조사하여 경화시키는 것을 목적으로 한다.

자외선을 파장에 따라서 분류하면 그림 1과 같다.

자외선은 전자파 중의 하나로서 파장이 200~400nm의 범위의 빛을 말한다.⁴⁾ 100~200nm 파장 범위의 자외선을 진공 자외선이라고 한다. 진공 자외선은 자신이 가지고 있는 에너지를 산소에 부여하여 오존(O_3)을 형성시키는 작용을 한다. 따라서 이 파장영역의 자외선은 진공 상태가 아닌 공기 중에서 그 에너지가 소실되어 사용할 수 없으므로 진공 자외선이라고 한다. 실제로 자외선으로 수지를 경화시키는데는 200~400nm의 파장영역이 사용된다.

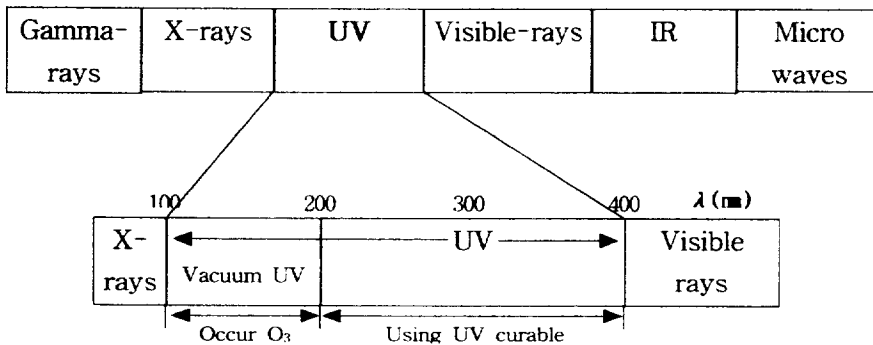


Figure 1. Electromagnetic spectrum.

2-2. UV 램프

현재 실용화되고 있는 램프는 고압 수은 램프와 메탈할라이드 램프가 있다. 또한 램프에 유전극 타입과 무전극 타입이 있으며 전자는 램프의 발광 길이가 짧은 것부터 긴 것까지 폭넓게 실용화되고 있다. 최근 램프 출력을 높게 하여 피크 조도가 높은 것도 제조되고 있다. 후자는 실용화되고 있는 램프 길이가 240mm뿐

이지만, 램프 입력이 120W/cm에도 불구하고 피크 조도는 유전극 램프보다도 높다. 게다가 후자에서도 램프 입력을 현행 장치의 2배로 하여 피크 조도를 높게 한 것도 제품화되고 있다.

램프로 사용되고 있는 유리 재질로는 일반적으로 석영과 석영에 불순물을 도핑한 오존이 없는 석영 2종류가 있다. 후자를 사용한 경우 200nm이하의 단파장이 차단되기 때문에 오존의 발생이 없으나, 200nm이상의 자외선도 영향을 받기 때문에 경화성에 영향을 미치기 때문에 단파장에 경화제의 감도가 있는 경우에는 주의가 필요하다.

같은 출력의 오존이 없는 램프와 표준램프에 의한 경화속도를 비교해 보면 오존이 없는 램프보다 표준램프쪽이 경화속도가 더 빠르게 나타난다. 특히 안료의 종류에 따라서 양자의 경화속도 차이가 뚜렷하게 나타난다. 이것은 오존이 없는 램프의 경우에는 단파장(200nm이하)의 출력이 거의 나타나지 않기 때문에 경화속도가 늦어지게 되는 것이다.

자외선을 투과시키는 석영관으로 만들어진 발광관 속에는 고순도의 수은과 소량의 가스가 봉입되어 있는 것이 현재 많이 사용되고 있다. 발광관으로 사용되고 있는 석영유리에는 일반적인 석영과 다소의 불순물을 함유하고 있는 석영의 두 종류가 있으며, 후자의 경우 200nm이하의 파장을 차단시켜 오존 발생을 적게 할 목적으로 사용되고 있다. 그러나 일반 석영을 사용한 램프와 비교해서 약 30% 정도의 경화효율이 떨어지기 때문에 일반적인 석영으로 만들어진 램프를 사용하는 것이 바람직하며 자외선 영역에서의 에너지 교환효율은 약 23%정도이다.

메탈할라이드 램프는 철, 주석의 할로겐화물을 첨가시킨 램프로써 250~450nm 범위에 연속적으로 걸친 에너지를 지니고 있으며, 자외선 영역에서의 에너지 교환효율은 약 28%로 수은램프의 약 1.2배에 달하고 있다. 비교적 도막 두께가 두껍다 하더라도 균일한 경화가 가능하고, 또 안료를 함유하고 있는 두꺼운 도막의 경화에도 유효하기 때문에 점차적으로 많이 보급되어 가고 있다.

일반적으로 자외선의 강·약은 램프 입력에 비례하기 때문에 단위 길이당 몇 와트(W/cm)입력이 되는가가 자외선의 강도에 크게 영향을 준다.

일반적으로 80W/cm, 120W/cm, 160W/cm, 280W/cm 등으로 표현되지만, 램프 전체 와트수로 표현하는 경우는 160W/cm에서 발광램프 길이가 50cm의 램프가 있다면, $160 \times 50 = 8000\text{W}(8\text{kW})$ 로 된다. 현재 실용화되고 있는 램프 입력은 40~280W/cm로 발광램프 길이는 9~240cm까지 있다.

2-3. 자외선 경화 시스템의 특징

자외선 경화 시스템의 특징으로는 다음과 같은 것이 있다.

- ① 경화시간이 상당히 짧기 때문에 고 생산성을 얻을 수 있다.
- ② 열경화 시스템에 비해서 소비 에너지가 작기 때문에 효율적인 시스템이다.
- ③ 비 가열 시스템이므로 종이나 플라스틱과 같이 열에 약한 소재에도 적용할 수 있다.
- ④ 경화설비가 소형이므로 공간절약이 가능하다.
- ⑤ 용제를 사용하지 않는 도료나 잉크를 제조할 수 있으므로 공해문제가 발생하지 않는다.

상기와 같은 특징을 가지고 있기 때문에 자외선 경화 시스템은 표면 코팅제, 잉크, 접착제, 반도체용 미세패턴, 기타 기능성 재료분야에 이용되고 있다.

2-4. UV 경화 재료의 조성

일반적으로 자외선 경화 조성물은 그림 2와 같다. 즉 모노머(monomer), 프리폴리머(prepolymer), 중합 개시제(photoinitiator), 중합 촉진제(중감제), 기타 첨가제로 이루어져 있으며, 잉크나 도료의 경우에는 안료가 첨가된다. 그리고 용도에 따라서 이들 성분은 적당한 비율로 혼합되어 사용된다.

광중합성 모노머의 역할은 프리폴리머의 점도를 낮추어 작업성을 좋게 하고, 경화시에는 가교중합하여 경화물 구조의 일부가 되어 유연성을 부여해 주기도 하고, 피인쇄체면과의 밀착성을 향상시켜 주기도 한다. 광중합성 모노머에는 반응성 관능기(acrylate기)가 1개인 단관능 모노머와 관능기가 2개 이상인 다관능 모노머가 있다. 관능기가 많을수록 일반적으로 점도가 높고 경화속도가 빠르며 내

열성이 우수한 피막이 형성된다. 이것은 관능기가 많아질수록 조밀한 망목 구조가 얻어지기 때문이다.

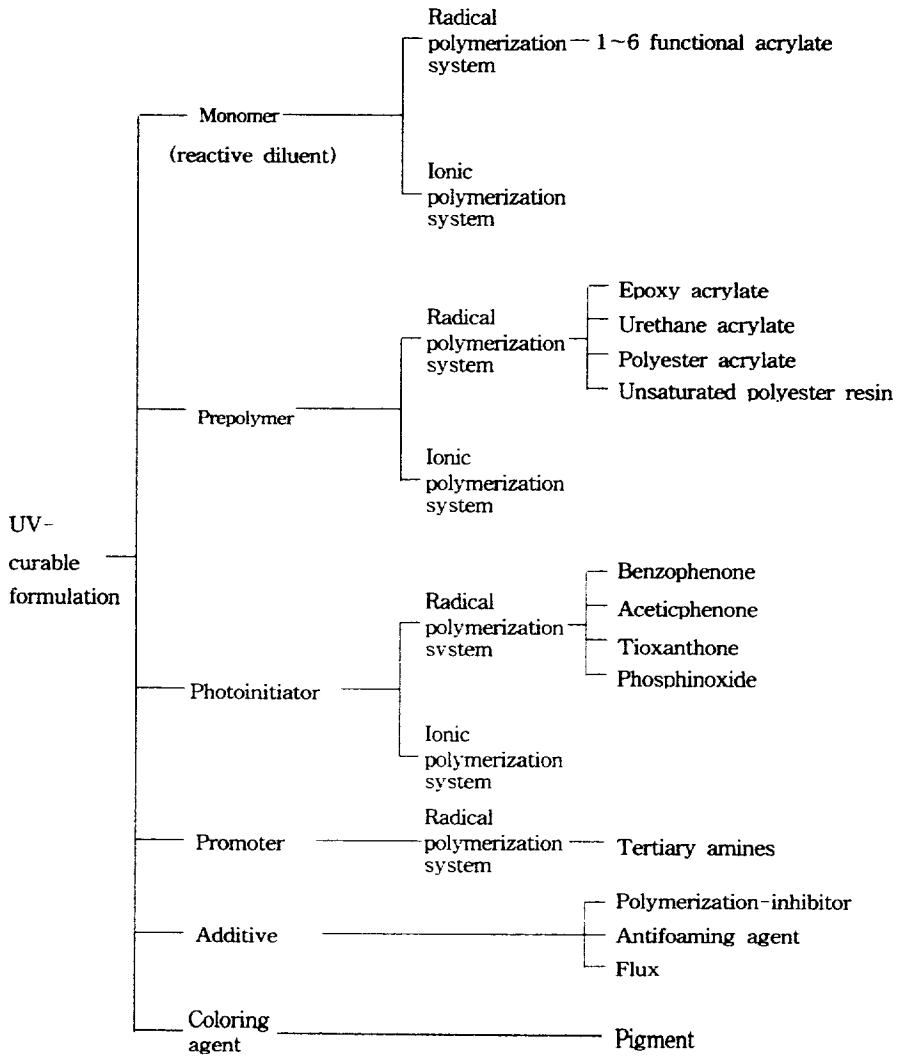


Figure 2. UV curable formulation.

그러나 관능기가 많을수록 프리폴리머에 대한 용해성이 떨어지므로 점도를 저하시키는 효과는 떨어진 다. 경화물의 밀착성과 유연성은 관능기수가 적을수록 양

호하나, 경도는 관능기수가 많을수록 커진다. 그리고 관능기수가 동일한 경우에는 관능기간 거리가 가까울수록 점도는 낮고, 경화속도가 빠르며, 밀착성은 더욱 양호한 피막이 얻어진다. 반대로 관능기간 거리가 멀수록 유연성이 풍부한 피막이 얻어지지만 경도는 떨어진다.

광중합성 프리폴리머는 자외선 경화 조성물 중의 주성분이 되는 것으로서 경화 도막의 물성(강도, 밀착성, 전기 특성 등)이나 내화학약품성등을 좌우한다. 광중합성 프리폴리머는 분자내 혹은 분자의 말단에 중합성의 불포화기를 가지고 있는 것이 특징이며, 도입되는 불포화기로는 주로 라디칼 중합성이 좋은 아크로일기를 사용하며 이것은 분자 주사슬(main chain)의 말단에 위치하고 있다.

따라서 광중합성 프리폴리머를 베이스 레진이라고 한다. 주사슬의 종류가 필름의 물리적 성질과 화학적 성질을 결정하는 중요한 인자가 된다.

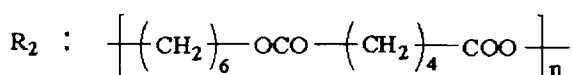
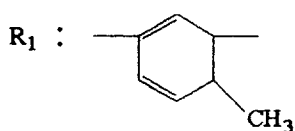
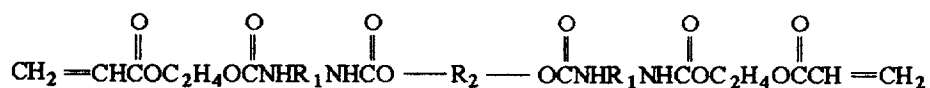
표 1에는 자외선 경화형 프리폴리머의 일반적인 특성을 정리하였고, 표 2에는 일반적인 분자식을 나타내었다.

Table 1. General Characteristics of Prepolymer

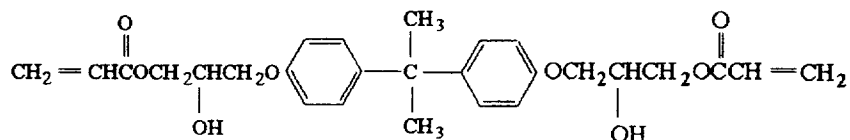
Properties of diluent free prepolymers	Urethane acrylates	Epoxy acrylates	Polyester acrylates
Viscosity	High	High	Variable
Dilution with Monomer	Easy	Easy	Easy
Viscosity Reduction	Fair	Good	Good
Cure Rate	Variable	Fast	Variable
Relative Cost	High	Low	Low
Properties of cured Films			
Tensile strength	Variable	High	Moderate
Flexibility	Good	Poor	Variable
Chemical resistance	Good	Excellent	Good
Hardness	Variable	High	Moderate
Non-yellowing	Variable	Moderate to poor	Poor

Table 2. General Chemical Structures of Prepolymer

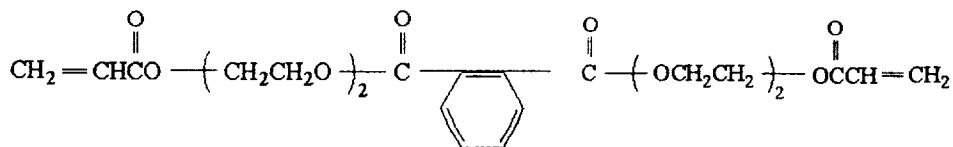
1) Urethane Acrylate



2) Epoxy Acrylate

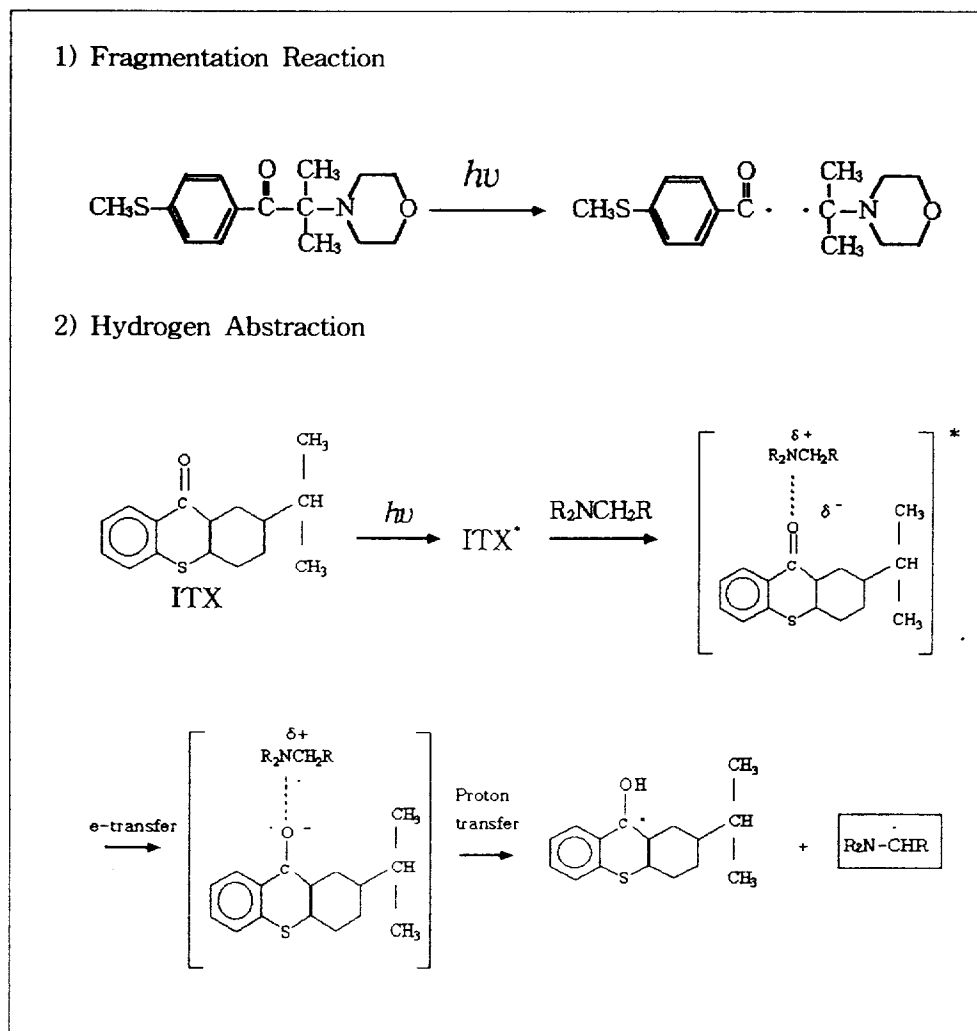


3) Polyester Acrylate



자외선 광개시제의 종류에는 라디칼 중합과 이온 중합으로 나눌 수 있다. 여기에서는 일반적으로 가장 널리 사용되는 라디칼 중합 중 분자 내부 개열형 및 수소 흡입형을 표 3에 나타내었다.

Table 3. Radical polymerization System of Photoinitiator



2-5. UV 경화 재료의 응용분야

UV 경화 시장의 분류는 그림 3에서 보는 바와 같이 크게 화상 형성과 표면가공 코팅으로 분류된다.

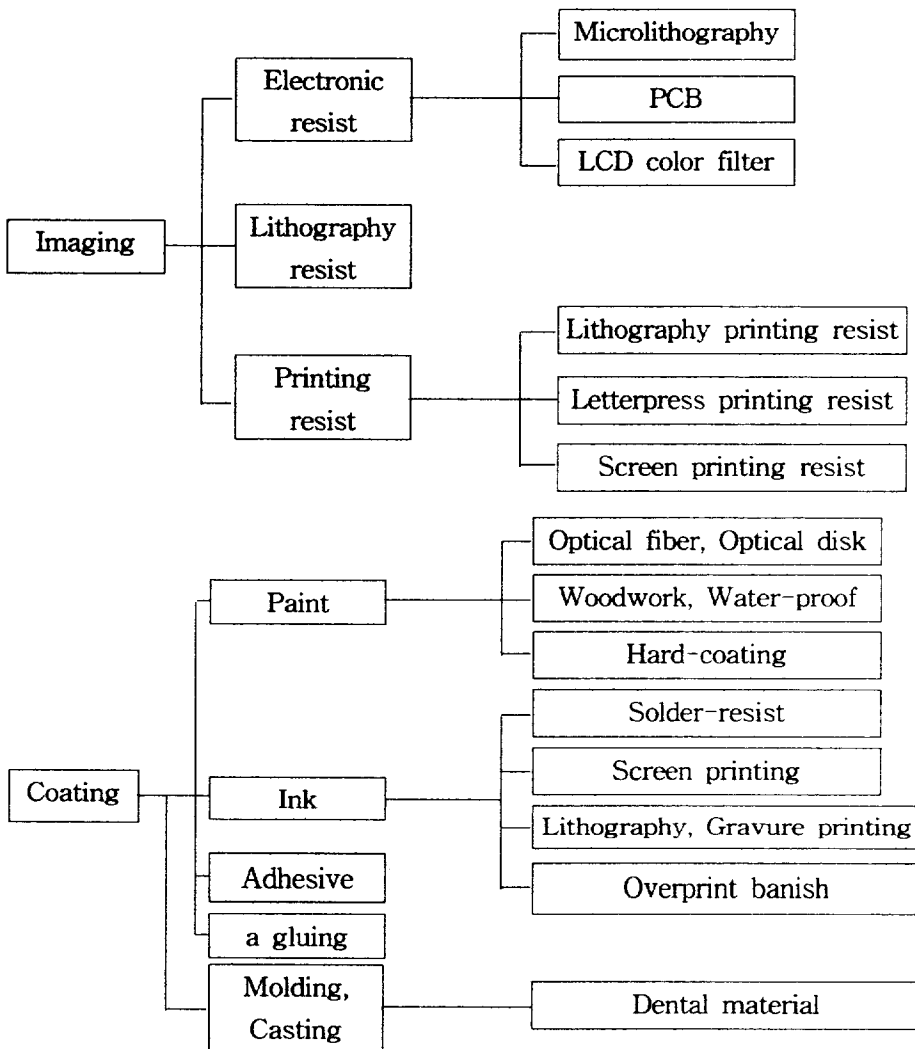


Figure 3. General application of UV curable resin.

2-6. 미세가공

자외선 경화기술은 종래의 열경화와 가열 건조 방식에 비해 휘발성 용제를 사용하지 않으므로 환경 보존에 적합하고, 고속경화가 가능하여 생산성이 향상되며 미세가공(microlithography)이 가능한 특징이 있다.

미세가공 기술은 여러 기술이 총체적인 조화를 이루어 만들어지는 것으로, 화학 및 기계, 전자 산업 등에 직접적인 영향을 주는 기술이다. 특히 미세가공 기술은 반도체 집적회로에 원하는 회로를 미세하게 형성시켜 고집적도를 달성하는 반도체 제조의 핵심기술로서 매우 빠른 속도로 발전하고 있다.

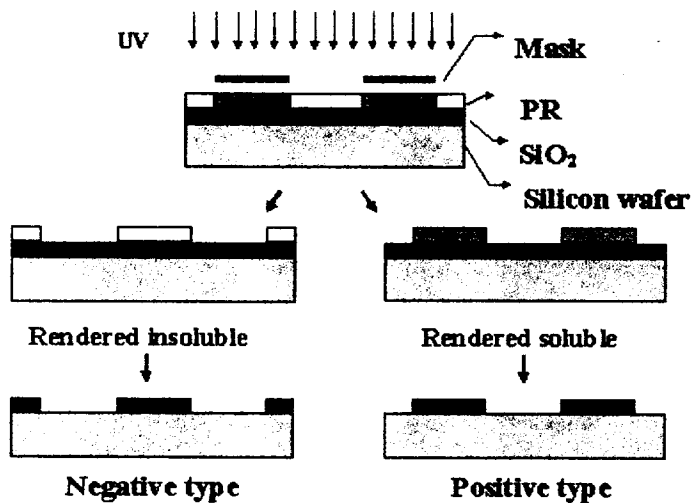


Figure 4. Schematic diagram of photolithography.

미세가공 기술에서 포토레지스트 재료는 자외선, X-선, 또는 전자선과 같은 방사선에 의해 화학반응이 일어나 일반적으로 용해도 특성 등이 변화되는 감광성 물질을 말한다. 즉, 미세회로가 그려진 포토마스크를 통하여 빛 또는 방사선 에너지가 조사된 부분에서 화학반응이 일어나 조사되지 않은 부분에 비하여 더욱 가용성이 되거나 또는 불용성이 되어 이를 적당한 현상액으로 현상하면 각각 포지

형 또는 네가형 미세화상의 패턴을 얻게 된다. 따라서 레지스트 재료는 고집적 반도체의 초미세 회로 선폭을 결정하여 주는 핵심 기술재료이다. 그림 4는 레지스트 패턴의 형성 공정을 나타내었다.

IC의 생산에 사용된 레지스트는 대부분 G-선(436nm)용 포지 레지스트이고, 일부 I-선(365nm)용 포지 레지스트도 사용되고 있다. 현재는 248nm 파장의 DUV(deep UV)를 내는 KrF 엑시머 레이저를 주로 사용하고 있다. 또한 ArF(193nm)의 고출력 엑시머 레이저를 이용하여 0.15 μ m 이하의 디자인을 갖는 제품을 개발하기 위한 연구개발이 전개되고 있다.

2-7. 형광 표시관(VFD)의 개요

형광 표시관은 VFD(Vacuum Fluorescent Display)^{5),6)}라고 하며 진공관 기술을 응용한 표시소자이다. 캐소드(cathode)전극에서 방출되는 전자가 그리드(grid)전극에 의해 제어되며 어노드(anode)전극에 있는 형광체에 충돌하여 발광되는 원리로 여러 가지 임의의 표시가 가능하다. 형광 표시관은 주로 오디오, 비디오 등의 표시부나 자동차용 시계, 카 오디오 등에 사용되고 있다.^{7),8),9)} 형광 표시관은 다음과 같은 특징을 가진다.

형광 표시관은 발광 소자임으로 수광형 표시소자(LCD)와 비교하여 시야각이 넓고 선명한 표시를 얻을 수 있다. 9개 색상 이상의 형광체가 개발되어 있어 다양한 칼라 구현이 용이하다. 요구에 따라 문자나 패턴 뿐만이 아니고, 색상이나 자유스런 디자인이 구현 가능하다.^{10),11)} 발광표시관은 진공관으로 동작온도 범위(-40~85℃)가 넓고 수명이 1만 시간 이상의 고신뢰성 특성을 가지고 있기 때문에 다양한 분야에 적용되고 있다.

형광 표시관은 다양한 종류가 있는데 구조적으로는 직시형의 3극관이 가장 널리 제조되고 있기 때문에 이것을 예로서 기본적인 구조를 그림 5에 나타내었다. 일반적인 형광 표시관은 적어도 한 방향에서 시야가 투명한 진공용기 내에 필라멘트(직렬형 산화물 캐소드), 그리드(mesh) 및 어노드(표시 패턴 상에 형광체를 도포한 도체)를 기본적 전극으로 하고, 여기에 부수적인 각종의 금속부품과 후막

또는 박막 형성 기술에 의한 피막 등을 구비한 3극 구조의 전자관이다.

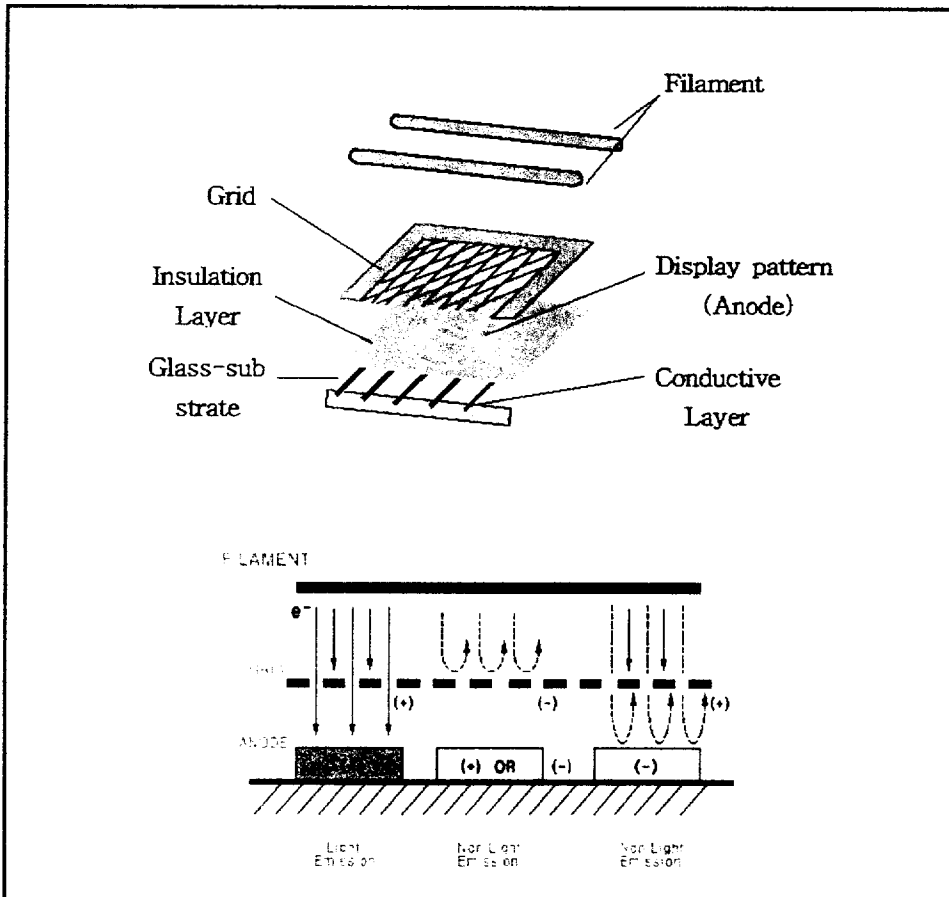


Figure 5. VFD structure and operating principle.

필라멘트는 표시의 장애가 되지 않도록 직경 $20\mu\text{m}$ 정도의 텅스텐에 바륨(Ba), 스트론튬(Sr) 및 칼슘(Ca) 등의 산화물이 도포된 것이며, 적당한 장력을 가지게 설치하고, 양단에 일정한 필라멘트 전압을 인가함으로써 캐소드 온도가 $600\sim 650^{\circ}\text{C}$ 가 되고, 열전자가 방출된다.

그리드는 표시에 방해가 되지 않도록 스텐레스 등의 박판이 육각형 형태로 이루어져 있으며, 포토 에칭(photo etching)된 금속망이다. 여기에 정전압을 가해

필라멘트에서 방출된 전자를 가속, 확산시켜 어노드로 향하게 하거나 반대로, 역 방향으로 전압을 가해 어노드로 향한 전자를 차단(cut-off)시켜 표시를 하지 않는 역할을 한다.

어노드는 표시해야 하는 패턴 형상으로 형성된 흑연 등의 후막 또는 알루미늄(Al) 등의 박막의 도체 위에 표시 패턴대로 형광체를 형성시킨 것으로 여기에 정 전압이 인가되면 앞에서 말한 그리드에서 가속, 확산된 전자가 충돌해 형광체를 여기 시켜 발광한다. 광범위하게 사용되고 있는 형광체로는 발광색이 녹색(peak 파장 505nm)으로 발광 스펙트럼의 폭도 넓고, 발광 개시 전압도 낮은 산화아연계의 ZnO:Zn이 있지만, 최근에는 색상의 다양화에 맞추어 단파장의 청색에서부터 장파장의 적등색까지 각종 칼라 형광체가 실용화되고 있다.

3. 실험

3-1. 시 료

3-1-1. UV경화성 수지

피막 물성을 좌우하는 프리폴리머로서 수용성 acrylate prepolymer인 A/A1924 (SK-ucb)를 사용하였다.

그리고 가교제로서는 6관능 모노머인 DPHA(SK-ucb, dipentaerythritol hexaacrylate) 및 DPCA-60(일본화약, dipentaerythritol hexaacrylate, modified caprolactone)을 사용하였다. 본 연구에서 사용한 DPHA 및 DPCA-60은 고속 경화성, 고가교밀도, 고경도, 고광택, 내후성, 내수성, 내약품성, 저취성이 특징이다.¹²⁾ 이들 시료를 표 4에 정리하였다.

Table 4. Properties of monomer

Acrylate	Functionality	Viscosity (cps, at 25℃)	Specific gravity	Molecular weight	P.I.I*
DPHA	6	5,500~8,000	1.491	547	0.54
DPCA-60	6	900~2000	1.481	1,263	0.00

(* P.I.I : Primary Skin Irritation Index)

3-1-2. 광중합 개시제

Irgacure907(일본화약, 2-methyl-1(4-methylthiophenyl)2-morpholinopropane-1-on, aminoketone)은 고반응성, 박막 경화성 및 표면 경화성이 우수하므로 UV오프셋 잉크, 스크린 잉크, 레지스터 잉크에 가장 적합하다.¹³⁾ 그리고 ITX(미원, isopropyl thioxthanthone)는 장파장(440nm)영역까지 흡수하므로 후막 또는 반사성이 강한 물질을 경화시키는데 적합한 광개시제이다.¹⁴⁾

Irgacure 907 과 ITX의 UV 흡수특성을 보면, 240~260nm 와 370~410nm 부

근은 ITX가 흡수특성이 우수하다. 반면에 290nm~330nm 사이에는 Irgacure 907의 흡수특성이 우수하다. 따라서 이 두가지 광개시제를 이용하여 일정비율로 혼합하여 사용하면 상호 보완되어 200~450nm의 전파장 영역의 피크를 얻을 수 있다.

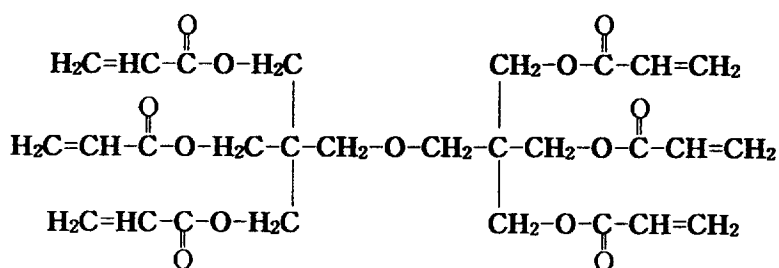
2% Irgacure 907을 단독으로 사용할 때의 경화속도는 약 20(m/min)이고, 0.25% ITX를 첨가하여 혼합했을 때는 경화속도가 약 55(m/min)이므로, 2% Irgacure 907 + 0.25% ITX로 혼합한 것이 2% Irgacure 907이 단독으로 사용될 때 보다 경화속도가 3배정도 빠르다.¹⁵⁾ 따라서 본 실험에서는 위의 비율대로 사용하였으나, 경화속도가 너무 빠르기 때문에 1.5% Irgacure 907 + 0.2% ITX를 혼합하여 사용하였다. 표 5에서 실험에 사용한 모노머와 광개시제의 분자 구조식을 나타내었다.

Table 5. Chemical Structures of Monomer and Photoinitiators

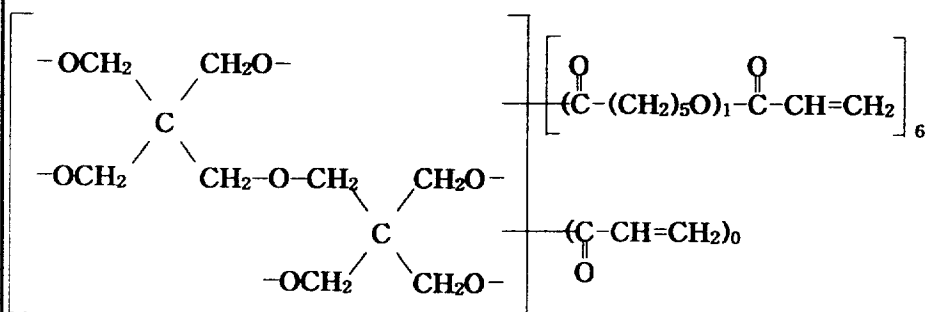
a) Phosphor : ZnO:Zn (Green)

b) Prepolymer : A/A1924

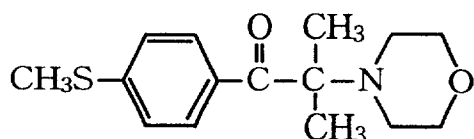
c) Monomer : DPHA



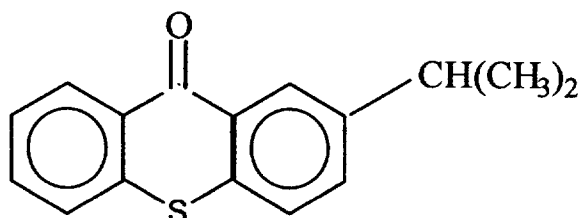
d) Monomer : DPCA-60



e) Photoinitiator : Irgacure 907



f) Photoinitiator : ITX



3-2. 실험방법

3-2-1. 형광체 페이스트 제조방법

형광체 페이스트 제조에 사용한 시료는 UV경화성 수지와 형광체 및 광개시제이다. 시료의 제조방법은 먼저 수용성 프리폴리머인 A/A1924와 형광체($\text{ZnO}:\text{Zn}$)를 혼합하여 항온조가 부착된 분산기(독일 Byk사)를 사용하여 15℃에서 10분간 2,000rpm으로 교반하였다. 그리고 관능기수는 동일하나 관능기간 거리가 다른 6관능 모노머인 DPHA 또는 DPCA-60에 광개시제인 I-907과 ITX를 혼합하여 40℃에서 15분간 교반하여 광개시제를 완전히 용해시킨 후, 여기에 커플링제를 상기의 페이스트에 첨가해 15℃에서 60분간 2,000rpm으로 교반하여 시료를 제조하였다. 특히 ITX와 같이 흡수파장 영역이 가시광 영역을 포함할 경우에는 안전등 아래에서 작업하고, 빛이 들어가지 않도록 세밀한 배려가 필요하다. 형광체 페이스트의 제조방법을 그림 6에 나타내었다.

3-2-2. 미세패턴 형성방법

그림 7은 제조된 페이스트를 이용하여 미세패턴을 형성시키는 방법을 나타내었다. 이것은 포토리소그래피 방법으로 제작될 VFD 기판 구조를 도시한 것이다. VFD 어노드 기판인 유리를 먼저 준비하고 세정한다. 그리고 알루미늄 증착에 의해 배선을 형성한 후 스크린 인쇄를 통하여 절연층을 형성한다. 표면에 절연층이 인쇄된 글래스 위에 제조한 형광체 페이스트를 스크린 인쇄방법으로 인쇄두께가 20 μm 가 되도록 전면 인쇄한 후 여기에 미세패턴이 있는 마스크(크롬 마스크)를 올려놓고 UV (20W/cm $\times$ 12)노광을 주어 노광 부분과 미노광 부분을 구분하였다. 이때 사용한 마스크는 선폭과 간격이 150 μm 이고 피치(pitch)가 300 μm 인 것, 선폭과 간격이 50 μm 이고 피치가 100 μm 인 스트라이프(stripe) 형태의 마스크, 도트(dot) 크기가 600 $\times$ 600 μm 이고 간격이 50 μm 이고 피치가 650 μm 인 도트 형태의 크롬 마스크를 사용하였다.

이러한 방법으로 얻어진 피막에 현상 용매인 순수를 분무하여 미노광 부분을 제거하고 패턴을 형성시킨 후, 500℃로 소성하여 잔류유기 성분을 제거한 후 형광체층

을 완성하여 광학 현미경으로 관찰하였다. 이때 사용한 광원은 고압수은등으로 메인 피크는 365nm이며, 10~20mJ/cm² 정도로 노광 하였으며 이때 사용한 UV경화성 수지는 네가티브 형태이다.

3-2-3. 소성특성 측정

UV경화성 수지로 형성된 미세패턴이 우수한 발광특성을 얻기 위해서는 형광층 내부에 남아있는 수지를 전부 소성시켜 제거해야 한다. 본 연구에 사용한 UV 경화성 수지와 유기물 잔류특성을 알아보기 위해 TGA(Thermal Gravity Analysis)와 SEM을 측정하였다. 우선 TGA는 형광체가 포함된 상태에서 소성 할 경우 유기물의 잔류량이 너무 적어 모노머 변화에 따른 특성 파악이 어렵기 때문에 형광체를 제외한 UV 경화성 수지만을 경화시켜 소성특성을 검토하였다. 측정조건은 10mg 내외의 시료를 고순도 공기 기류하에서 10℃/min의 속도로 700℃까지 승온시켜 시료의 중량 감소를 측정하였다. 그리고 형성시킨 패턴을 500℃에서 1시간 소성 후의 SEM 사진을 통해 유기물의 잔류여부를 알아보았다.

3-2-4. 레올로지 특성 측정

본 실험에서는 스크린 인쇄를 이용하여 형광체 페이스트를 전면 인쇄하기 때문에 형광체 페이스트의 레올로지 특성을 측정하였다. 일반적으로 스크린 인쇄는 페이스트 프로세스이므로 액체의 특성과 고체의 특성이 혼합된 형태로 이루어진다. 스크린 인쇄 메카니즘은 스퀴지로 페이스트를 밀어내는 메카니즘, 판에서 분리되는 메카니즘, 형태를 유지하는 메카니즘이고, 이런 3가지 상태의 레올로지 변화를 고려해야 한다. 따라서 페이스트의 레올로지를 측정하여 “유동성”과 “형태 유지성”을 검토하는 것이 중요하다. γ_0 (strain)변화에 따른 저장 탄성율(storage modulus), 전단속도(shear rate)에 따른 점도(viscosity)변화 그리고 전단속도에 따른 응력(stress)변화를 측정하였다. 이런 최적 조건들의 점탄성을 측정해 둬으로써 이후에 페이스트 제조에 있어서 레올로지 측정만으로 최적 페이스트 특성을 파악할 수 있기 때문이다.

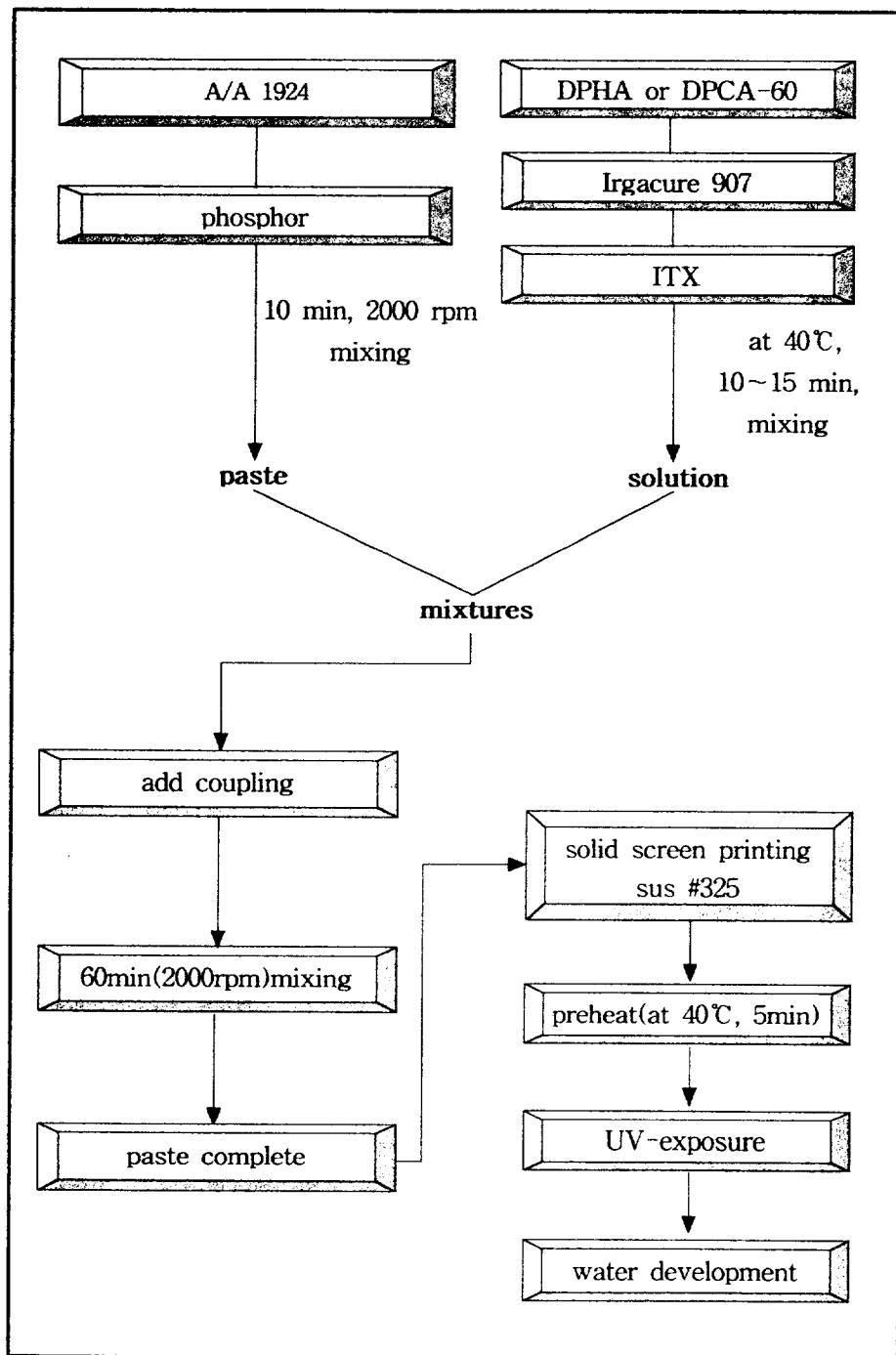


Figure 6. Manufacture process of paste.

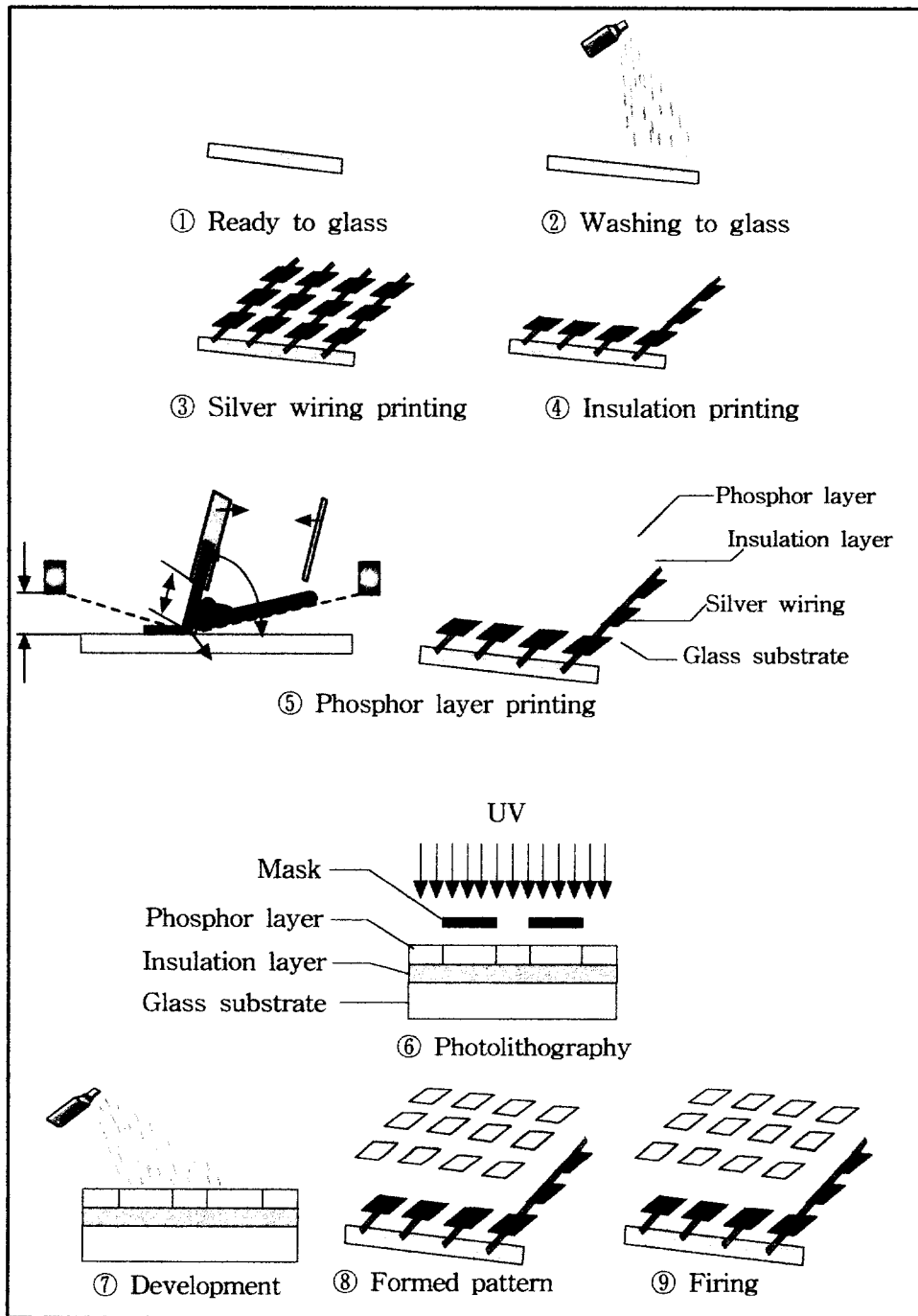


Figure 7. Manufacture process of anode pattern using photolithography.

3-3. 측 정

3-3-1. 패턴형태 분석

현상 완료된 미세표면은 Olympus BX60(Japan) 광학현미경을 사용했고, 캡처한 이미지는 화상분석기(Optimas 6.2)를 이용해서 분석했다.

3-3-2. TGA 분석

UV경화 필름의 열소성 측정은 TGA로 열중량 분석을 하였다. 이때 사용한 장치는 Perkin-Elmer TGA 7(USA)을 사용하였으며 고순도 공기를 주입한 상태에서 승온 온도는 10℃/min으로 상온에서 700℃까지 측정하였다.

3-3-3. 페이스트의 레올로지 특성

페이스트의 레올로지 특성은 독일 Hakke사의 RheoStress RS150를 이용하여 측정하였으며, 이때 온도는 25℃로 하였다.

4. 결과 및 고찰

4-1. 모노머 종류에 따른 형광체 페이스트의 패턴특성

제작된 시료를 스크린 인쇄로 전면 인쇄하고 시료에 패턴 마스크를 밀착시켜 자외선을 조사한 후 미노광부를 순수로 현상하여 화상이 형성되기 시작하는 노광량과 최적의 해상력을 나타내는 노광량을 확인하였다.

적정 노광량은 10~20mJ/cm²로 적정 노광량 이하일 경우에는 패턴이 형성되지 않았고, 적정 노광량 이상일 경우에는 부착력이 약하여 패턴이 남아 있지 않게 되었다. 선행 연구로서 가교제 역할을 하는 6관능 모노머의 함량을 5wt%, 10wt%, 15wt%로 증가 시켜가며 패턴특성을 검토하였다. 6관능 모노머의 함량이 5wt% 일 경우에는 패턴 주위가 깨끗이 현상되었으나, 10wt%이상일 경우에는 패턴 주위에 제거되지 않은 형광체가 많이 부착되어 깨끗이 현상되지 않음을 알 수 있었다. 이것은 6관능 모노머가 물에 용해되지 않는 특성을 가지고 있어 제거되지 않는 수지에 형광체가 부착되어서 나타나는 현상이라고 할 수 있다.

Table 6. Blend system of monomer/prepolymer/phosphor

Material		Weight(%)	
NO		1	2
Phosphor(ZnO:Zn)		50	50
Prepolymer		45	45
Monomer	DPHA	5	0
	DPCA-60	0	5
Photo-initiator	Irgacure 907	1.5	1.5
	ITX	0.2	0.2

따라서, 본 연구에서는 6관능 모노머의 함량을 5wt%로 일정하게 하여 관능기수는 동일하나 관능기간 거리가 다른 6관능 모노머 DPHA와 DPCA-60을 변화시킨 형광체 페이스트(표 6에서 No.1, No.2)의 패턴 형성을 검토했다.

여기에 사용한 UV경화성 수지는 네가티브 형태이므로 마스크를 통하여 빛을 받은 부분은 광개시제가 UV에너지를 흡수하여 라디칼화되고 이것이 아크릴레이트의 관능기(불포화 탄소부)를 공격하여 경화가 개시된다. 따라서 빛을 받은 부분은 광가교 구조를 형성하게 되어 물로 현상했을 때 제거되지 않고 남게 된다.

선행 연구에서 적정 노광량으로 패턴 형태를 검토하여 보았으나 글래스 기판에서의 접착성이 그다지 좋지 않았다. 따라서 접착성을 개선하기 위해 먼저 절연층이 형성된 글래스 기판에 인쇄하기 전, 150℃에서 1시간동안 열처리를 하여 글래스 기판위의 이물질들을 제거하여 사용하였다. 그리고 스크린 인쇄방법으로 전면 인쇄한 후에, 미세패턴이 있는 마스크를 밀착시켜 노광할 때 인쇄된 페이스트가 마스크에 부착되는 것을 방지하고, 현상 후 접착성 향상을 위해 40℃에서 5분간 예비가열(preheat)하여 표면에 접착성이 없어진 상태로 만들었다. 여기에 미세패턴이 있는 마스크를 올려놓고 UV조사를 하였다. 이때 사용한 마스크는 스트라이프 패턴으로 선폭과 간격이 각각, 150 μ m와 50 μ m로 피치가 300 μ m, 100 μ m인 2가지 패턴 마스크를 사용하였다.

또한 커플링제를 첨가하여 절연층에 접착성을 더욱 증가시켰다. 이러한 방법으로 얻어진 모노머 종류가 다른 형광체 페이스트의 미세패턴 형상을 그림 8에 나타내었다. 미세패턴이 선행 연구의 결과보다 깨끗하게 잘 재현되었으며 접착성 또한 상기의 처리를 하기 이전에 비해서 우수함을 알 수 있었다.

그림 8에서 보듯이 6관능 모노머인 DPHA가 포함된 페이스트에 비해 DPCA-60이 포함된 페이스트가 더 샤프하고 미노광부가 순수에 의해 더 깨끗이 현상되었고, 패턴 크기도 정확히 구현됨을 알 수 있었다.

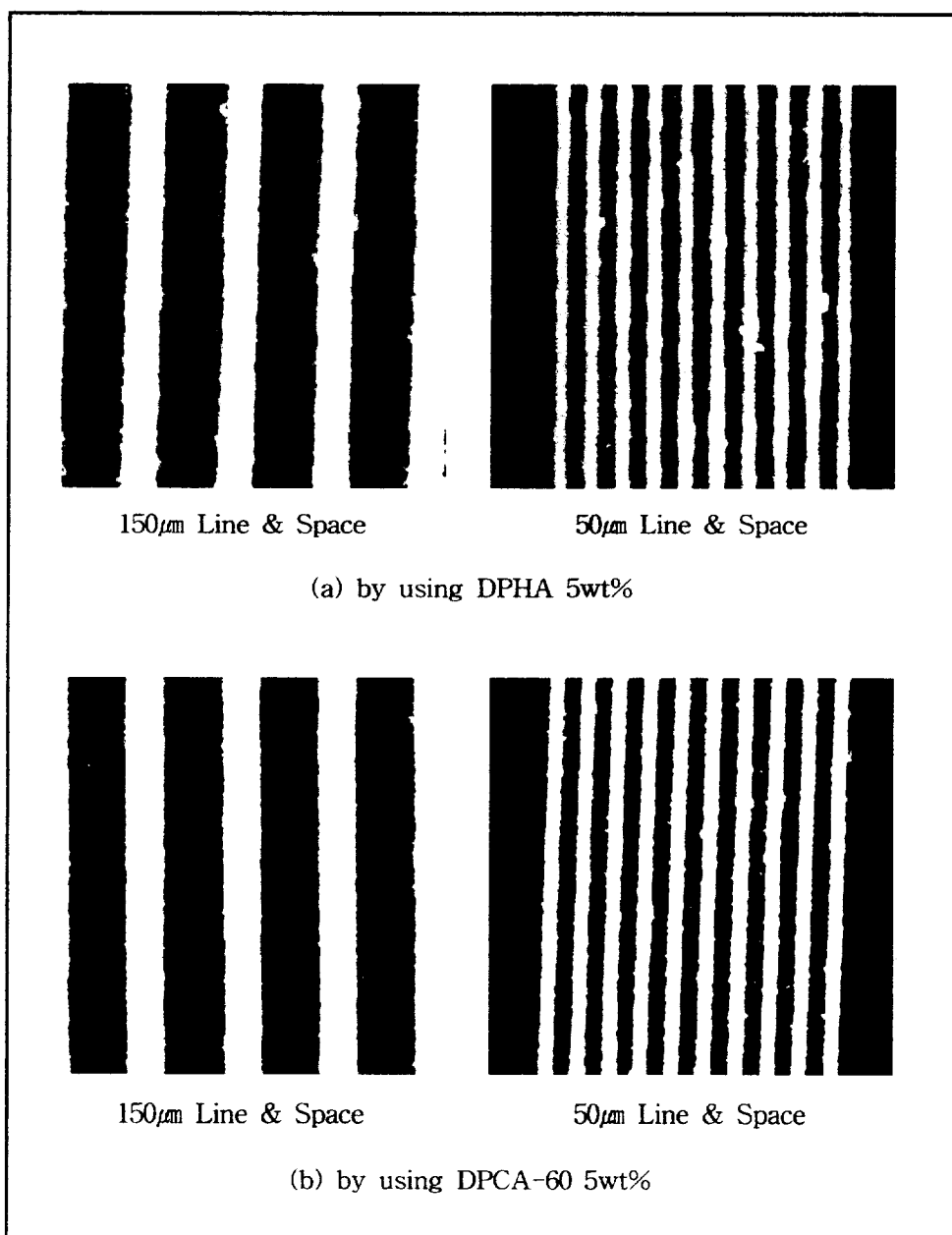
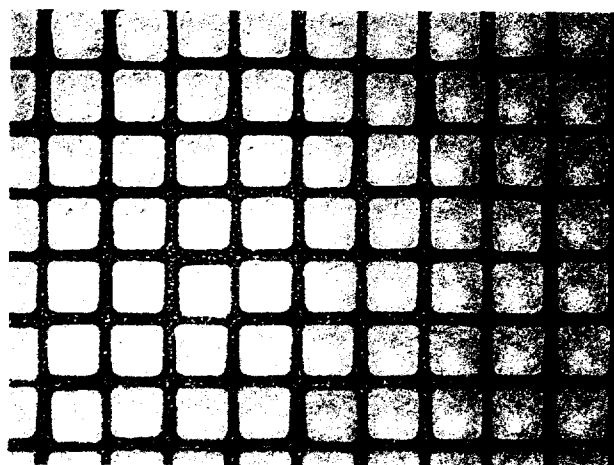


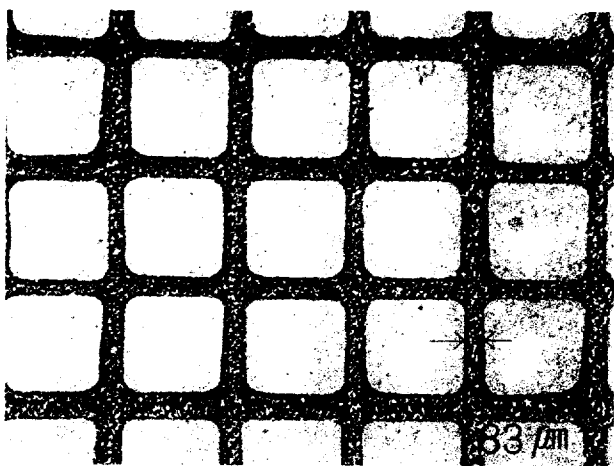
Figure 8. Line & space pattern on glass substrate printed insulation.

이후의 연구에서는 패턴이 스트라이프 형태가 아닌 도트 형태로 하면 좀더 미세한 그래픽 모듈이 가능해지므로 도트 형태의 마스크(도트 크기가 $600 \times 600 \mu\text{m}$, 간격이 $50 \mu\text{m}$, 피치가 $650 \mu\text{m}$ 인 크롬 마스크)를 이용하여 스루홀(through hole)이 형성된 절연층 위에 형광체 페이스트를 전면 인쇄하고 난 후 UV 노광을 주어 패턴을 형성시켰다. 그리고 순수로 현상한 후 얻은 사진을 그림 9, 10에 나타내었다. 그림 9, 10에서 보는 바와 같이 도트간 간격이 $50 \mu\text{m}$ 가 되도록 형성하였으나, DPHA를 모노머로서 사용한 경우 표면이 매끄럽지만 도트 크기가 부정확하게 줄어드는 문제점이 발생하였다. 이는 관능기간 거리가 DPCA-60에 비해 짧기 때문에 경화되는 순간 수축이 발생했기 때문으로 생각되어진다.

DPCA-60의 경우는 페이스트의 고점도로 인한 스크린 인쇄 후 메쉬 자국과 같은 것이 나타났으나, 본 실험에서 요구하는 패턴의 크기 구현이 정확하게 이루어져 DPHA가 포함된 페이스트보다 우수함을 알 수 있었다.

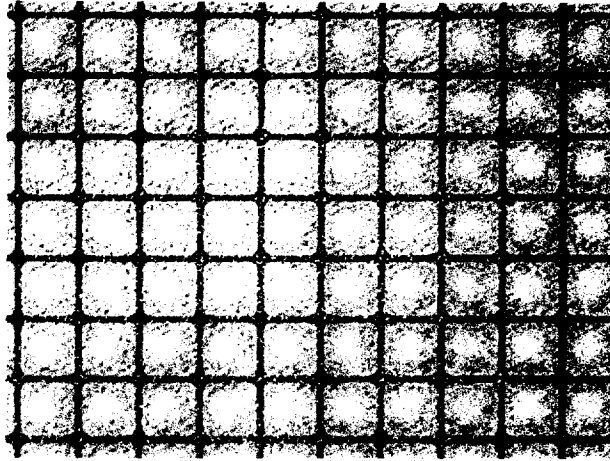


(a) magnification $\times 50$

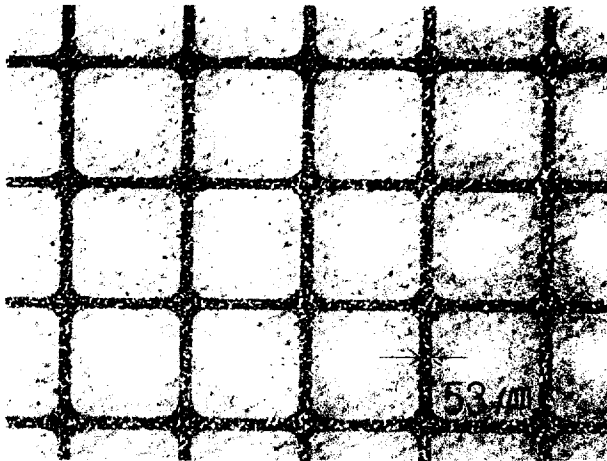


(b) magnification $\times 100$

Figure 9. By using DPHA, dot & space pattern on glass substrate printed insulation in which is through hole(dot width $600 \times 600 \mu\text{m}$, space width $50 \mu\text{m}$).



(a) magnification $\times 50$



(b) magnification $\times 100$

Figure 10. By using DPCA-60, dot & space pattern on glass substrate printed insulation in which is through hole(dot width $600 \times 600 \mu\text{m}$, space width $50 \mu\text{m}$).

4-2. 모노머 종류에 따른 형광체 페이스트의 소성특성

UV경화성 수지로 형성된 미세패턴이 우수한 발광특성을 얻기 위해서는 형광층 내부에 남아있는 수지를 전부 소성시켜 제거해야 한다. 소성한 후에는 그 내부에 바인더가 잔류하게 되면 발광특성이 떨어지면서 수명에 영향을 미치게 된다. 따라서 경화된 수지의 소성특성은 상당히 중요하다. 상기의 시료에 형광체가 첨가되지 않은 상태에서 필름을 제작하여 TGA측정으로 소성특성을 검토하였다.

선행 연구로부터 6관능 모노머 첨가량에 따른 형광체 페이스트의 소성특성을 검토해 본 결과 가교제 역할을 하는 6관능 모노머의 함량이 많아질수록 잔류 수지가 많이 남음을 알 수 있었다. 이것은 가교밀도가 점점 조밀하게 형성되어 고내열성 수지로 변했기 때문이다. 따라서 6관능 모노머의 첨가량이 10wt%이상일 경우에는 형광체와 같은 발광물질의 발광효율을 감소시키는 역할을 하기 때문에 적합하지 않음을 알 수 있었다. 그러므로 이후의 연구에서는 관능기수는 같으나 관능기간 거리가 다른 6관능 모노머 DPHA와 DPCA-60이 5wt%첨가된 혼합체에 대해서만 소성특성을 비교 검토하였다.

먼저 DPHA가 함유된 시료와 DPCA-60이 함유된 시료에 대해서 TGA를 측정하여 얻어진 결과를 그림 11에 나타내었다. DPHA인 경우 약 150℃에서 열분해가 시작되어 370℃에서 급격하게 열분해되고, 500℃에서는 약 8wt%정도 잔류성분이 존재함을 알 수 있다. 그리고 DPCA-60인 경우는 100℃에서 열분해가 시작되어 320℃에서 급격히 열분해되고 500℃에서는 약 6wt%정도 잔류성분이 존재함을 알 수 있다. 여기서 500℃를 기준으로 정한 것은 일반적으로 형광체를 스크린 인쇄 및 회전 도포(spin coater)방식으로 도포했을 경우에도 소성온도는 450~500℃로 하기 때문이다.

이 결과로부터 바인더 소성후의 잔류성분에 대한 특성은 DPCA-60이 포함된 시료가 우수하다는 것을 알 수 있었다. 이것은 DPCA-60이 관능기간 거리가 DPHA에 비해서 떨어져 있기 때문에 유연한 망목구조가 형성되었기 때문이라고 할 수 있다.

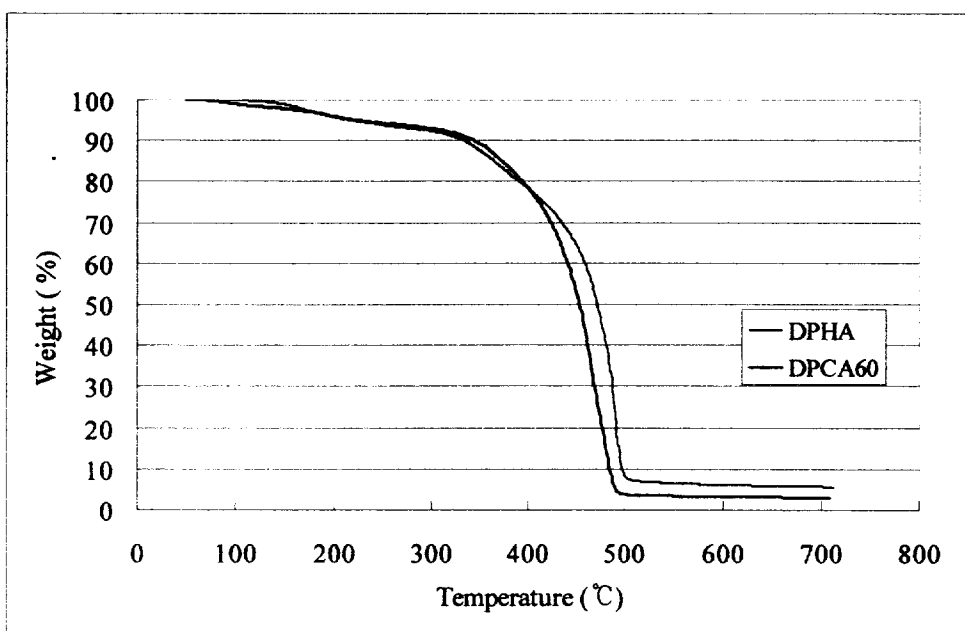
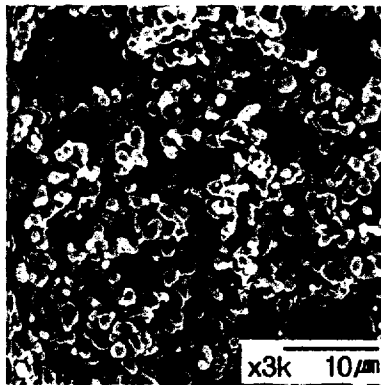


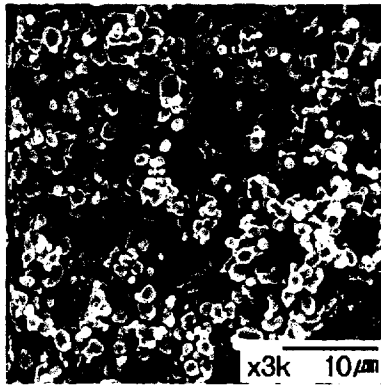
Figure 11. TGA measurement results((a) modified DPHA/prepolymer, (b) modified DPCA-60/prepolymer 5/45wt% mixtures.).

이들 결과로부터 고온(500℃이상)에서도 잔류성분은 전부 제거되지 않고 그대로 존재함을 알 수 있다. 그러나 여기에서 실험한 시료는 형광체가 포함되지 않은 상태에서 UV를 조사하여 경화시킨 필름에 대한 결과이다. 실제로 여기에 형광체가 50~60wt% 포함되면 순수한 수지만으로 경화시켰을 때와 같은 네트워크 구조가 형성되기 어려우므로 소성특성은 양호하리라고 생각할 수 있다.

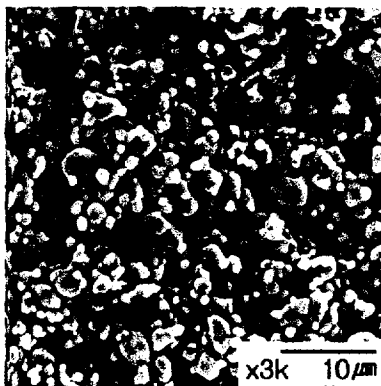
실제 소성 후 DPHA와 DPCA-60을 사용하여 포토리소그래피법으로 한 것과 현재 생산 중인 스크린 인쇄로 형성한 것의 바인더 성분이 존재하는 것을 비교 검토하기 위해 500℃에서 소성된 형광체의 내부 구조를 전자현미경(SEM)으로 촬영하여 얻어진 결과를 그림 12에 나타내었다. 첫번째 그림(a)는 6관능 모노머를 DPHA로 사용한 경우의 SEM사진이고, 두번째 그림(b)는 6관능 모노머를 DPCA-60으로 사용한 경우의 SEM 사진이다. 세번째 그림(c)는 포토리소그래피법이 아닌 기존의 제품인 스크린 인쇄로 형성된 패턴의 SEM사진이다. DPHA의 경우는 경화시 심한 수축이 발생했으나 실제 형광체의 패킹율(packing ratio)에는 큰 영향이 없음을 알 수 있다. 실제 제품에 적용 중인 스크린 인쇄로 형성된 형광층 패킹율과도 차이가 없는 것으로 판단되는데, 이는 소성시의 수축에 의해 패킹율이 제어되며 형광체의 응집 입자가 수축을 가로막는 형상을 가지고 있기 때문인 것으로 판단된다. 그리고 SEM 사진에서 볼 수 있듯이 잔류 유기물, 즉 UV 경화성 수지가 잔류하지 않고 모두 소성됨을 알 수 있다.



(a) DPHA



(b) DPCA-60



(c) Conventional Method

Figure 12. SEM micrographs after firing.

4-3. 레올로지 특성

이상의 결과에서 DPHA를 사용한 형광체 페이스트의 경우 형광체 패턴이 수축하여 크기가 정확히 구현이 되지 않고, TGA측정 결과도 잔류량이 많으므로 형광체 미세패턴을 형성하는데 쓰이는 페이스트로서 적당하지 않음을 알 수 있었다. 따라서 여기서는 수용성 UV경화성 수지와 형광체 혼합체로 이루어진 페이스트의 레올로지 특성을 검토하기 위해서 DPCA-60이 함유된 시료에 대해서 동적 점탄성을 측정하여 얻어진 결과를 그림 13, 14, 15에 나타내었다. 이와 같은 페이스트의 레올로지 특성은 스크린 인쇄시 페이스트에 가해지는 전단속도에 따른 유동성을 검토할 수 있다. 그리고 최적 시료에 대해서 레올로지 특성을 측정해 놓으면 이후의 실험에서 다시 시료를 제조했을 때 다른 물성을 체크할 필요 없이 레올로지 특성만 비교, 검토한 후, 바로 시료로서 사용할 수 있으므로 유용한 데이터로 활용할 수 있다.

먼저 그림 13으로부터 γ_0 (strain)변화에 따른 저장 탄성율(storage modulus)을 보면 진폭이 작을 경우에는 탄성율 변화가 그다지 나타나지 않음을 알 수 있다. 이것은 일반적인 고점도 페이스트에서 나타나는 특성이다.

그림 14에는 전단속도(shear rate)변화에 따른 점도(viscosity)를 나타내었다. 전단속도가 $1(\text{sec}^{-1})$ 의 경우에는 $400(\text{Pa} \cdot \text{s})$ 이었던 것이 전단속도의 증가에 따라서 급속하게 점도가 낮아짐을 알 수 있다. 이것은 낮은 전단속도에서 형성되었던 응집구조가 높은 전단속도에 의해서 파괴되었기 때문에 나타나는 특성이라고 할 수 있다. 그리고 그림 15에 전단속도에 따른 응력(stress)변화를 나타내었다. 낮은 전단속도에서는 응집구조가 어느정도 형성되어 있으나 전단속도가 증가될수록 응력 또한 증가됨을 알 수 있다. 이것은 형광체에 의해서 형성되었던 구조가 파괴되면서 전단속도가 증가됨으로 응력도 많이 받고 있음을 의미하고 있다. 그러나 낮은 전단속도에서는 텍소트로피성¹⁶⁾이 나타나므로 형광체간의 분자인력은 어느 정도 있음을 나타내고 있다.

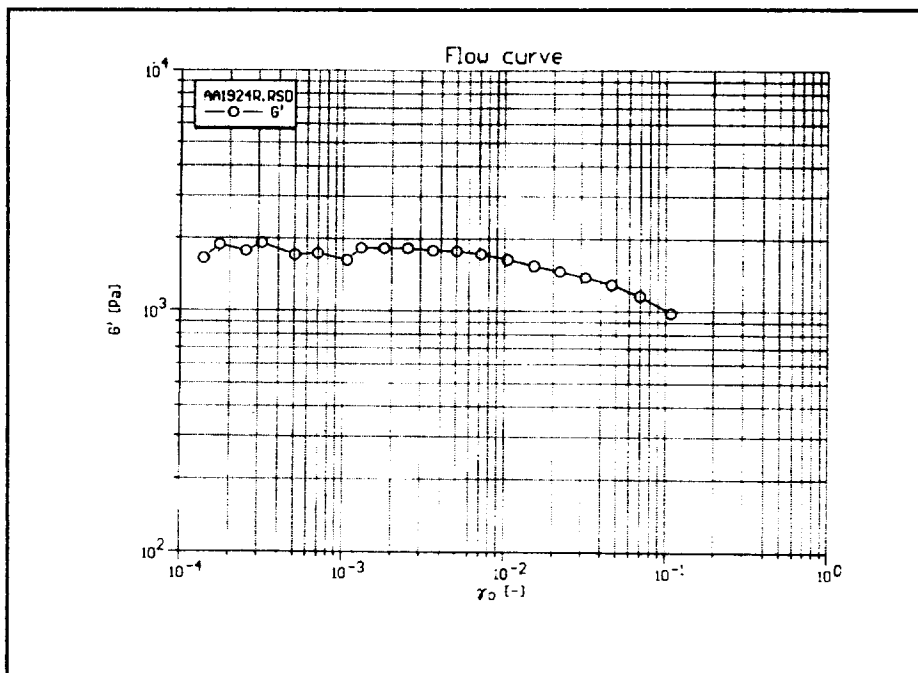


Figure 13. Strain vs storage modulus for binder / phosphor blends (DPCA60 = 5wt%).

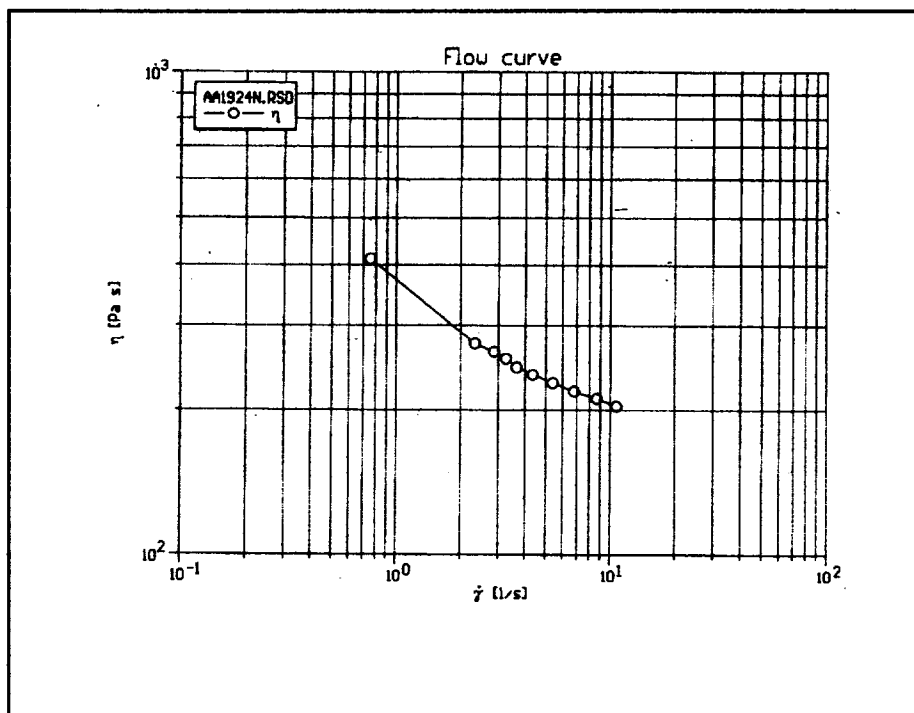


Figure 14. Shear rate vs viscosity for binder / phosphor blends (DPCA60 = 5wt%).

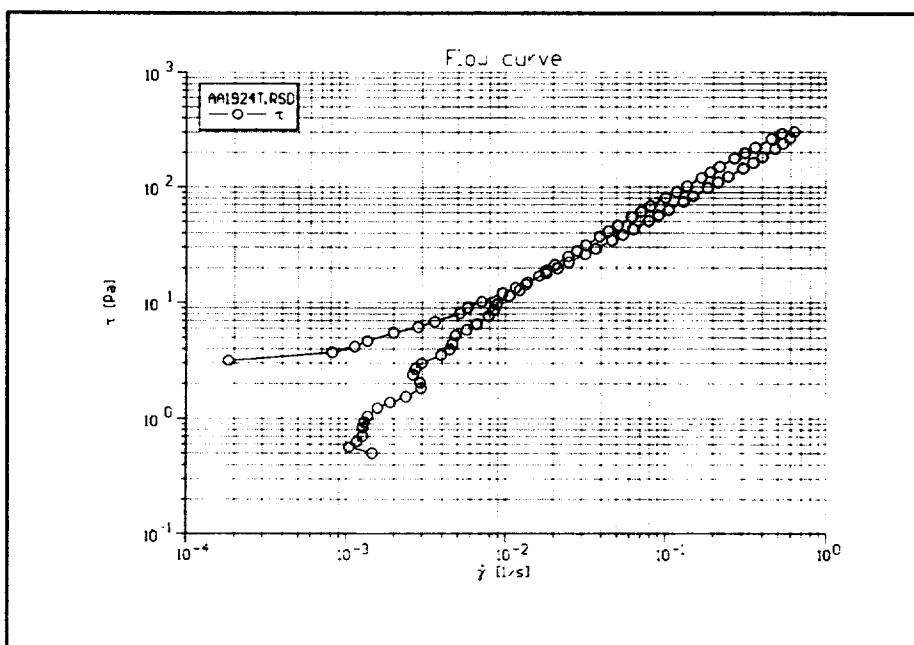


Figure 15. Shear rate vs stress for binder / phosphor blends (DPCA60 = 5wt%).

5. 결 론

수용성 UV경화성 수지를 이용한 형광체 미세패턴 형성에 대해서 검토해 본 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 접착성을 개선하는 방법으로서 글래스의 열처리, 예비가열, 커플링제 첨가는 미세패턴의 접착성 향상에 기여함을 알 수 있었다.

2) 6관능 모노머인 DPCA-60을 사용한 경우는 DPHA보다 우수한 size control 이 이루어짐을 알 수 있었고, 바인더 소성후의 잔류성분에 대한 특성도 우수하다는 것을 알 수 있었다. 이것은 DPHA에 비해 DPCA-60이 유연한 망목구조를 형성했기 때문이라고 할 수 있다.

3) 실제 소성 후에 수지 바인더의 성분이 존재하는지를 SEM 사진으로 검토해 본 결과 잔존하지 않음을 알 수 있었다.

4) DPCA-60을 사용한 페이스트의 레올로지 특성을 검토한 결과, 낮은 전단속도에서는 텍소트로피성이 나타나므로 형광체간의 분자간력은 어느 정도 있음을 알 수 있었다.

이상의 결론으로부터 수용성 프리폴리머와 6관능 모노머를 이용하여 50 μ m까지의 미세패턴을 순수한 물로 현상 가능하였기 때문에 환경 친화적 방법으로 미세패턴 형성이 가능함을 알 수 있었다.

참고문헌

- 1) Takimoto, *Thermosetting resin*, 13, 3, 59 (1992).
- 2) Larry F. Thompson, C. Grant willson, Murrae J. Bowder, *Introduction to Microlithography second Edition*, American Chemical Society, 298 (1994).
- 3) T. Kohashi. *Photolithography Sci. Eng.*, 23, 168 (1979).
- 4) R. Mehnert, A. Pincus, I. Janorsky, R. Stowe&A. Berejka, *UV&EB Curing Technology & Equipment*, 44 (1998).
- 5) K. Morimoto and J. M. Dorris, *Front Luminous Vacuum Fluorescent Display*, SAE Technical Paper Series 830044, 67 (1983).
- 6) K. Sera, F. Okumura, H. Asada, S. Kaneko, C. Tani, T. Akiyama, J. Yamamoto and Y. Murayama, *Poly-Si TFT Active Matrix Vacuum Fluorescent Display*, Japan Display, Oct., 700 (1989).
- 7) 森本, 岸野, 桑本, 蛍光表示管, 特許公報 昭54-41459(出願昭和46年11月20日).
- 8) 森本, 厚膜技術を應用した平形多行 蛍光表示管, 電子展望, 半導體技術, 11, 9, 34 (1974).
- 9) K. Morimoto and J. M. Dorris, *Front Luminous Vacuum Fluorescent Display*, SAE Technical Paper Series 830044, Feb.28~Mar.4, 67 (1983).
- 10) 森本, 多色けい光表示装置, 日本學術振興會 光電相互変換125委員會 第90回 研究會資料 第341号, 21 (1979).
- 11) K. Morimoto, *Multi-Color Vacuum Fluorescent Display Tubes on Threshold of Practical Use*, JEE, 18, 177, 51 (1981).
- 12) Technonet, 光硬化技術 data book, 38 (2000).
- 13) R. Mehnert, A. Pincus, I. Janorsky, R. Stowe&A. Berejka, *UV&EB Curing Technology Ltd.*, 220 (1998).
- 14) Huruham Ryo, DaiKai, *UV/EB Hyomen-kakou Nyumon Koza*, 17 (1998).
- 15) 大和 真樹, 光重合開始剤の現状と展望, 第9回 UV/EB表面加工入門講座プログラム, 17 (1999)
- 16) Tanetani Shinichi, *Yasashii Rheology Kogaku*, Kogyo Chosakai, 36 (1990).