# Screen인쇄법에 의한 Liquid Crystal Display용 Color Filter 제작

손 세 모 · 신 종 현 · 곽 선 엽*
부산공업대학교 인쇄공학과
* 부산전문대학 인쇄출판과

# The Manufacture of Color Filter for Liquid Crystal Display by Screen Printing Method.

**Se-Mo Son · Jong-Hyun Shin · Son-Yeop Kwak***
Dept. of Graphic Atrs Engineering, Pusan National University of Technology
* Dept. of Printing and Publishing, Pusan Junior College

## Abstract

The color filter is made in four methods ; dyeing, printing electrodisposition and pigment dispersed method.

Among technologies for color filter manufacture, pigment-dispersed and hybrid method are dominant over all others in commercial manufacture of large scale, fine resolution color filter for liquid crystal display.

In this paper, to investigate the possibility of the color filter manufacture for LCD by screen printing method, we synthesyzed PVA/SbQ screen emulsion for high resolution, estimated image of printed fine pattern and manufactured color filter by screen printing.

Results of the study are as follows and found the screen printing method is useful and valid from it.

1. Fine pattern is formed due to photocyclodimerization of -C=C- bond at 342nm, on the other hand unexposured parts are removed in water.

2. Sharpness and resolution of fine pattern is improved at mesh streching angle 22.5 and 45 than 0 degree. It is expected due to resistance between inks and mesh streching angles.
3. Spectral characteristic of sample inks were R(640nm), G(535nm), B(470nm), transmittance were R(92%), G(79%), B(70%) and chromaticity coordinate values were R(0.62,0.33), G(0.32,0.59), B(0.14,0.17).

# 1. 서 론

화상, 도형, 문자등 많은 양의 정보를 표시하는 display로서 현재, 많은 방식이 개발되어 있으나 실용적인 면에서는 CRT(Cathode ray tube), LCD(Liquid Cristal Display)에 의한 Color표시 기술이 주류를 이루고 있으며, [1)-5)] CRT는 전자beam을 방사하는 전자총을 형광면의 배후에 배치하고 고전압을 가속화한 전자 beam을 전자계로서 형광면에 편광주사하여 발광화상을 얻기 때문에 일반적으로 전자총부분이 CRT의 배후에 돌출된 구조를 가지고 있다. 이 때문에 CRT에 대응하는 flat display가 요구되고 있다.

한편 LCD는 PDP(plasma display panel), EL(electroluminescent) 등의 각종 flat display중에서도 현재 color화가 가장 많이 진행되어 있으며, LCD의 박형, 경량, 저소비전력이 요구되는 분야에서 활발하게 이용되고 있으며, Color표시를 하기위하여서는 Color Filter를 내장시키는 방식이 중요한 부분을 차지하고 있다.[6)-8)]

LCD용 Color Filter제조방법으로서는 염색법, 전착법, 안료분산법, 인쇄법 등이 있으나 현재는 안료분산법, 인쇄법, 그리고 이들을 병용한 Hybrid법이 주류를 이루고 있다.[9) 11)]

인쇄법에 의한 Color Filter제작 방법으로는 Off-Set인쇄법, Gravure인쇄법, Screen인쇄법, 전사인쇄법이 있으며, 안료 분산법에 대해 공정의 간략화, 생산설비의 저Cost화, 생산단가의 절감(안료분산법에 의한 제작비의 40%), Color Filter의 대형화 등을 들 수 있다.[12)13)]

본 실험에서는 Screen인쇄법에 의한 LCD용 Color Filter제조의 가능성을 대하여 검토하기 위하여 수용성 Screen인쇄유제인 PVA-SbQ감광제의 합성제조, 미세패튼 평가, Filter제작실험을 하였다.

# 2. 실 험

## 2.1. 수용성 Screen유제제조

### 2.1.1. 시약 및 기기

수용성 스크린유제를 제조하기 위하여 자외선에 의해 반응하는 감광성기를 가진4-[2-(4-formylphenyl)ethenyl]pyridiniummethosulfate(Stibazolium : SbQ)

염을 합성한 후SbQ와 PVA로 수계현상이 가능한 수용성 PVA-SbQ를 합성하였다. 합성에 필요한 terephthalaldehyde, γ-picoline, dimethylsulfate등은 각각 시약급(Wako-Chemicsl)을 정제없이 사용하였으며, PVA는 Wako-Chemical사의 시약급(80%hydrolyzed, $M_w$=77,000-80,000)을 사용하였다. 합성된 물질을 확인하기 위하여 FT-IR(Mattson Co.Galaxy 3000)을 사용하였으며 PVA/SbQ를 합성한후 이들의 분광특성을 UV-VIS(milton roy spectonic 3000 aray)로 측정하였다.

### 2.1.2. 4-[2-(4-formylphenyl)ethenyl]pyridinium methosulfate염의 합성[14)-18)]

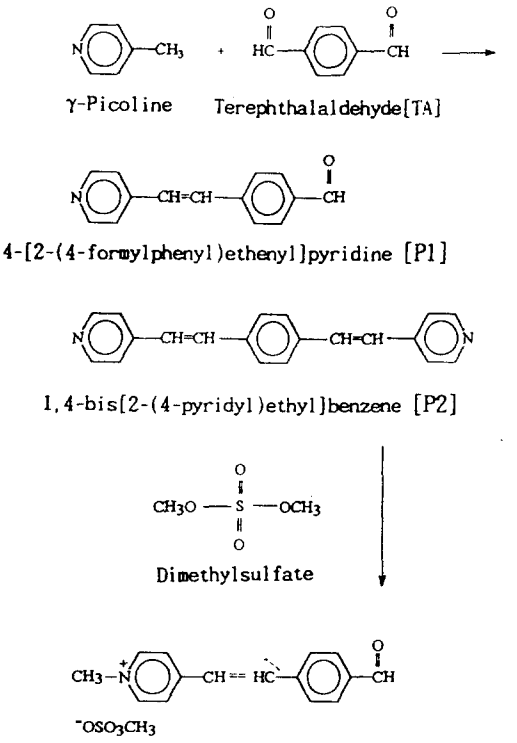
Scheme 1은 SbQ염의 합성 경로를 나타낸 것이다. Acetic acid 와 acetic anhydride 혼합용매에 1mol의 γ-picoline 과 2mol의 terephthalaldehyde를 첨가한후 120-130℃ 정도로 온도를 유지하면서 6시간 reflux하면서 반응시켰다. 반응이 끝난 뒤 뜨거운 반응물을 35%의 HCl에 가하면 미반응물의 terephthalaldeyhde(TA)가 반응하여 침전을 생성한다.침전물을 1시간 방치후 TA를 여과 제거하고 반응물 모액을 회수한다. 미반응 TA염을 제거한 모액을 35℃로 승온하여 잔류TA를 더 제거하기 위하여 벤젠으로 수회 축출하였다. 반응모액에 10wt%의 NaOH 수용액을 교반하면서 서서히 가하면 pH=5 정도에서 Slurry가 생기고 교반이 더 이상 안되면 반응물을 여과하여 회수한다.회수된 반응물 Cake를 증류수로 세척한 후 상온에서 진공건조 시켰다.

건조된 반응물을 Ethylacetate에 넣고 교반하면서 35℃ 로 가열하면 반응물P1은 녹고 반응물 P2는 terephthalaldehyde의 양말단에 γ-picoline이 결합한 1, 4-bis[2-(4-pyridyl)ethyl]benzene 이 노랑색의 결정으로 석출된다.

여과액을 건조시키면 4-[2-(4-formylphenyl)ethenyl]pyridine이 얻어지며 이 반응의 수율은 55%였다.

합성된 4-[2-(4-formylphenyl)ethenyl]pyridine을 다시 Ethylacetate 용매에 녹인후 1.2mol

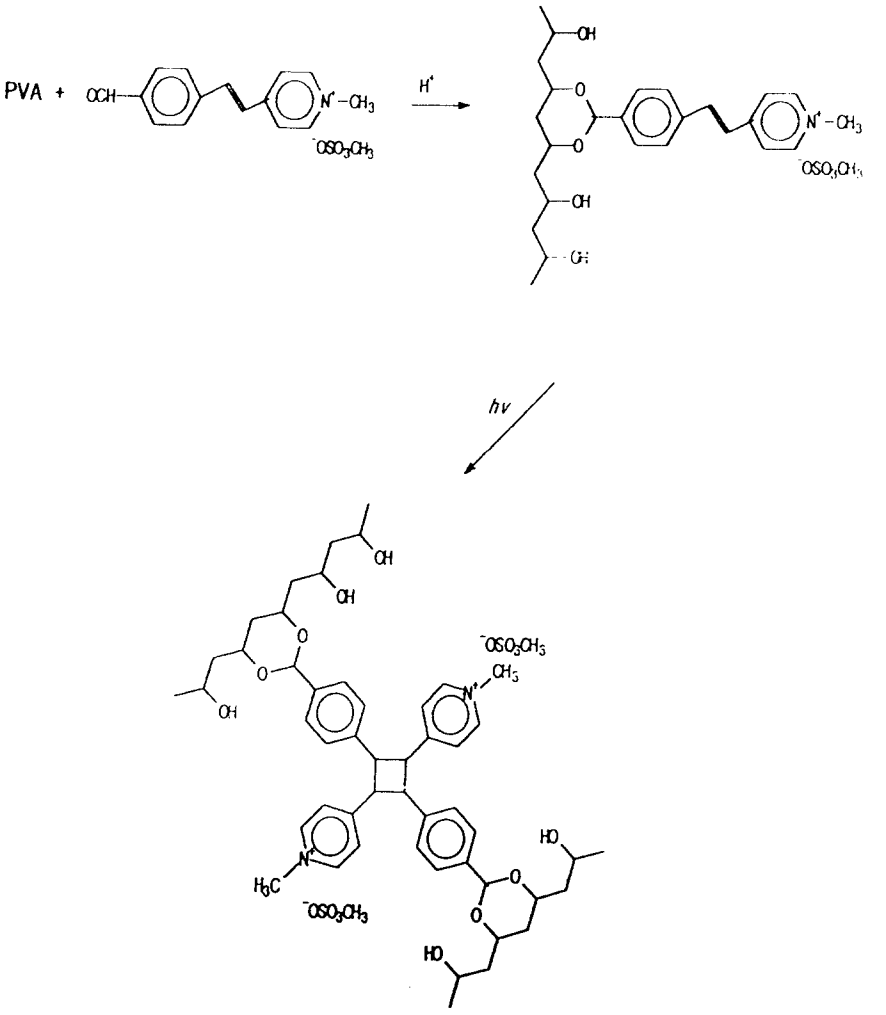
상당의 dimethyl sulfate를 가하고 2-3분 정도 교반후 12시간 정도 방치하여 두면 감광성을 가진 1-methyl-4-(formylstyryl)pyridinium methosulfate(SbQ)염 결정이 석출되었다. 이를 분리, 여과하고 Ethylacetate로 미반응의4-[2-(4-formylphenyl)ethenyl]pyridine를 제거후 상온 진공 건조 하였으며 이때의 수율은 75%였다.




Scheme 1

2.1.3. PVA/SbQ의 합성 및 Screen유제제조

Scheme 2는 PVA/SbQ의 합성 경로이다. 상기 제조한 SbQ 1.5g과 80%의 Phosphoric acid 12%의 PVA수용액에 가하여 암실에서 24시간 교반 반응시킨후 반응용액을 1L의 Aetone에 서서히 교반하면서 부어면 SbQ가 결합된 PVA/SbQ polymer가 침전하였다. 침전 polymer를 MeOH에 충분히 세척한 후 진공 건조하였다. 상기 PVA/SbQ를 10%t수용액으로 만들고 화선부 확인을 하기 위하여 blue색소를 0.5%첨가하여 유제를 제조하였다.



Scheme 2

## 2-2. 미세패튼의 평가[19)-25)]

상기 제조한 PVA/SbQ 수용성 감광유제를 사용하여 유제두께가 20μm이 되도록 자동유제 도포기(Mino Shoji Co.TD-950-D)로 도포, 건조후 Fig. 1의 미세패튼을 이용하여 제판을 하였다. Table 1의 비히클에 안료를 각각 15% 첨가한 잉크를 제조, 사용하여 Art지(200g/m$^2$)에 인쇄한후 자연건조시켰다. 미세패튼의 평가로는 Microdensitometer(Konica Co.PDM-5)을 이용하여 해상력을 평가하였다.

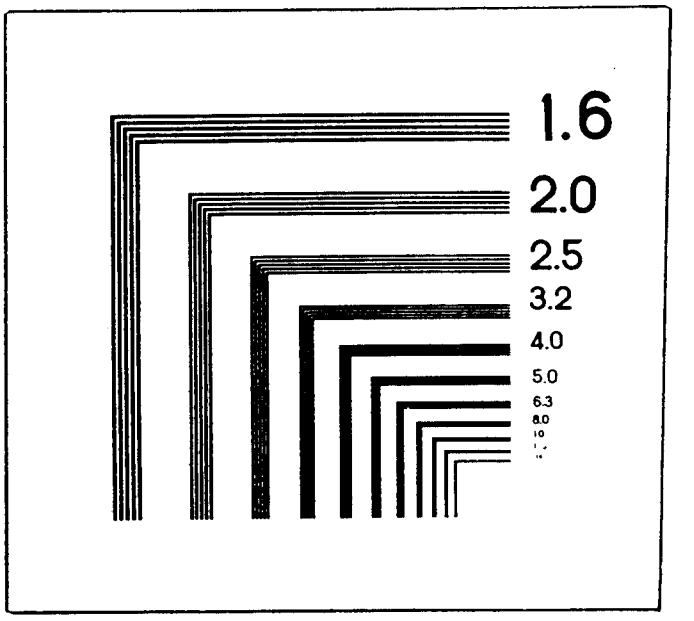



Fig. 1. Test pattern for image estimation(Denshi-shashin Gakkai : Test-chart 1-T, Japan)

Table 1. Formulations of Screen Ink

| Vehicle Composion(g) | | Pigments(%) | | |
|---|---|---|---|---|
| CelluoseEster | 25 | Red | : Quinacritone Red | 80 |
| Acrylic Resin | 15 | | Disazo Yellow | 20 |
| Diacetone | 5 | Green | : Cyanine Green | 80 |
| 2-Butoxyethanol | 10 | | Disazo Yellow | 20 |
| Isophorone | 10 | Blue | : Cyanine Blue | 80 |
| Petroleum Distillate | 10 | | Dioxazine Violet | 20 |
| Ethyl-3-ethoxypropionate | 5 | | | |
| | 100g | | | |

### 2-3. Color Filter패튼인쇄 및 Color Filter잉크의 분광특성

Fig. 2의 TFT형 패튼을 Lithography방식으로 Black Strip을 형성시킨후 Screen선수 #350, Screen견장각도 22.5°로 제판하여 ITO glass위에 Fig. 3과 같은 공정으로 R.G.B순으로 인쇄하였으며 ITO glass위의 인쇄된 표면을 UV/Vis분광광도계와 색차계(Denshoku Co. TC-3700)를

이용하여 B, G, R잉크의 분광특성을 조사하였다.

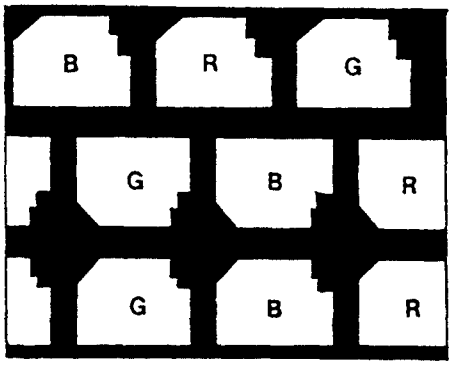



Fig. 2. Color filtr pixel arrangement for TFT-LCD.

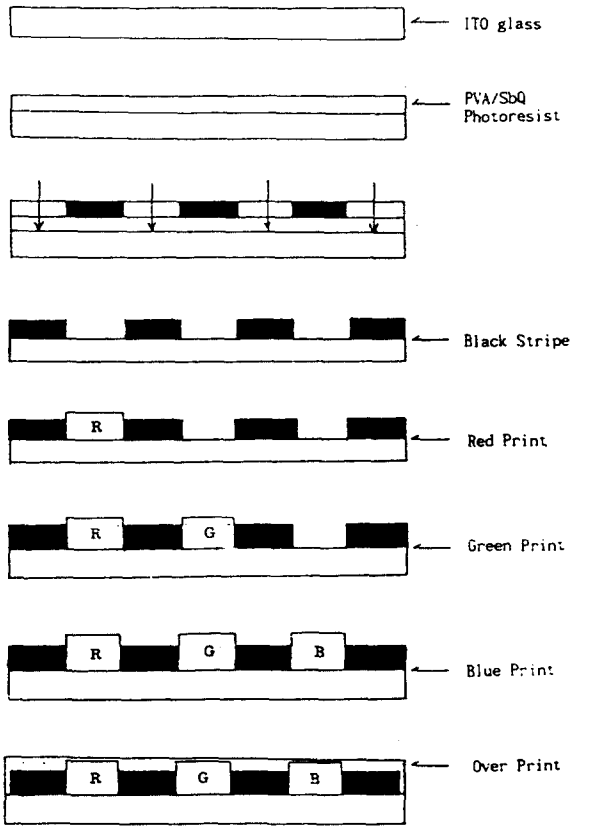



Fig. 3. Screen printing process for TFT-LCD filter.

# 3. 결과 및 고찰

## 3-1. 4-[2-(4-formylphenyl)ethenyl]pyridinium methosulfate(Stibazolium:SbQ)염의 합성 및 유제제조

Fig. 4와 Fig. 5는 4-[2-(4-formylphenyl)ethenyl]pyridine과 4-[2-(4-formylphenyl)ethenyl] pyridinium methosulfate salt(Stilbazolium:SbQ)의 IR 스펙트럼을 나타내었다.

Fig. 4는 4-[2-(4-formylphenyl)ethenyl]pyridine의 -C=C-의 alkene peak가 1700cm$^{-1}$부근에서 나타났으며, Fig.5는 dimethylsulfate기를 도입한 4-[2-(4-formylphenyl)ethenyl]pyridinium methosulfate염으로 dimethylsulfate를 도입하여도 1700cm$^{-1}$에서 -C=C-의 alkene peak는 변화가 없었다.

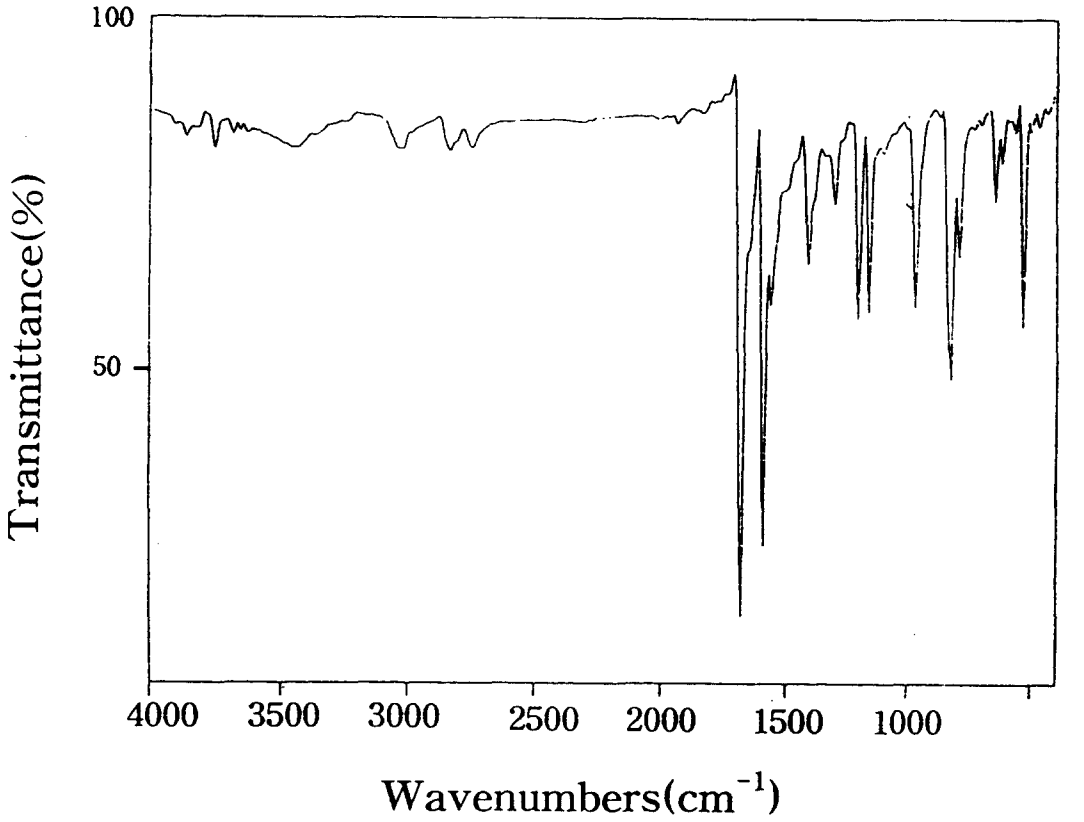



Fig. 4. IR Spectrum of 4-[2-(4-formylphenyl)ethenyl]pyridine.

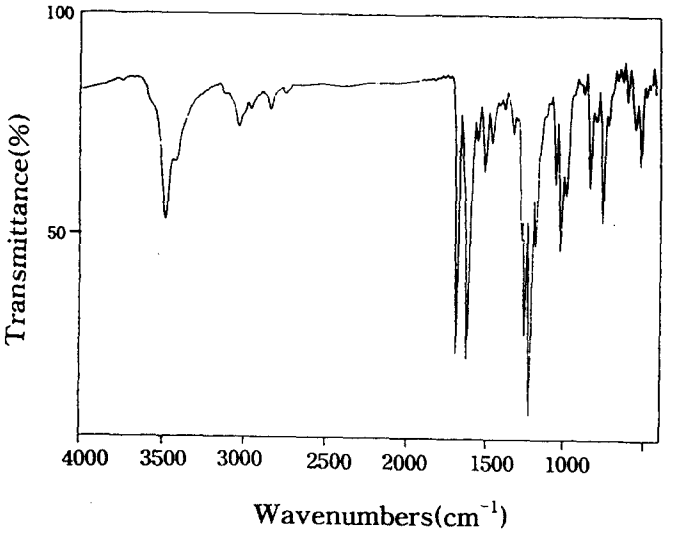



Fig. 5. 4-[2-(4-formylphenyl)ethenyl]pyridinium methosulfate.

Fig. 6은 노광전 후의 PVA/SbQ 박막의 IR 스펙트럼으로 다른 흡수띠는 변화하지 않으나 1700cm$^{-1}$ 부근에서 나타나는 alkene peak가 노광 후에는 보이지 않는 것으로 보아 Scheme 2에 나타낸 것처럼 stilbazolium group(SbQ)이 photocyclodimerization반응에 의하여 가교화 되었음을 확인할 수 있었다.

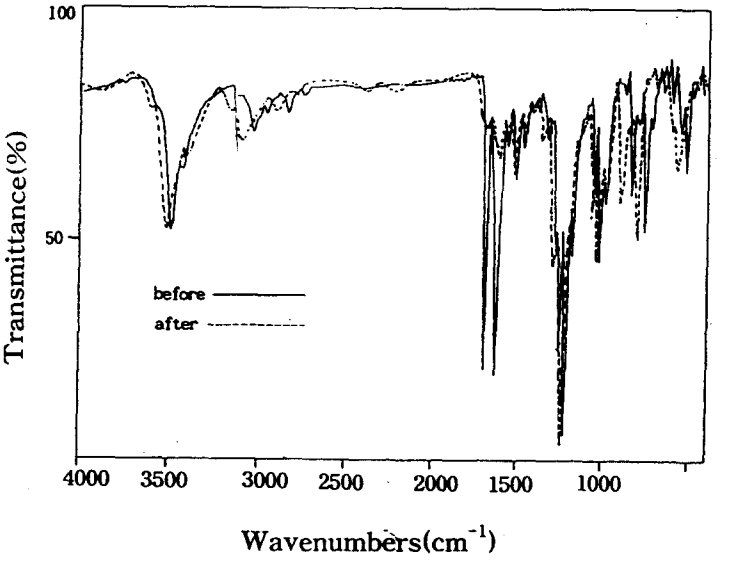



Fig. 6. IR spectrum of PVA/SbQ before and after exposure.

Fig. 7과 Fig. 8은 각각 SbQ염 및 감광기가 도입된 PVA/SbQ의 UV스펙트럼을 각각 나타내었다. 이들로부터 PVA에 SbQ가 도입되어도 342nm의 흡수띠에는 변화가 없음을 알 수 있었으며, Fig. 8에서는 노광량의 증가와 더불어 PVA/SbQ내에서 가교반응이 일어나 흡광도가 감소하고 있음을 알 수 있다.

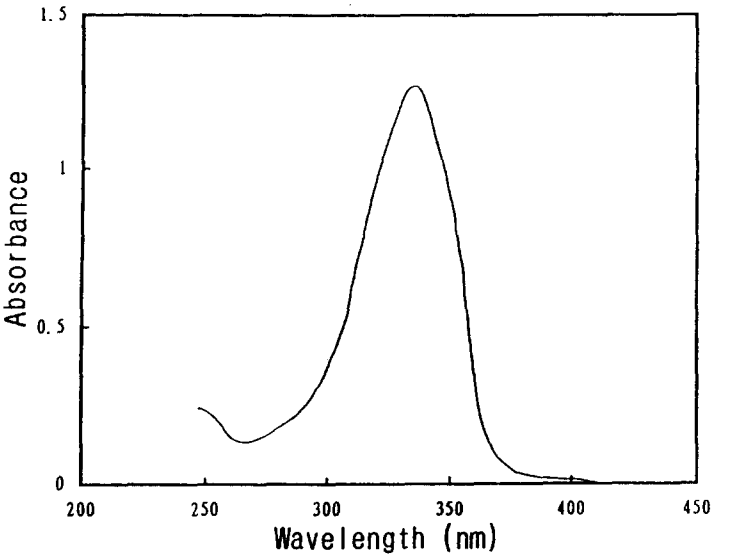



Fig. 7. UV absorbance spetrum of 4-[2-(4-formylphenyl)ethenyl] pyridinium methosulfate.

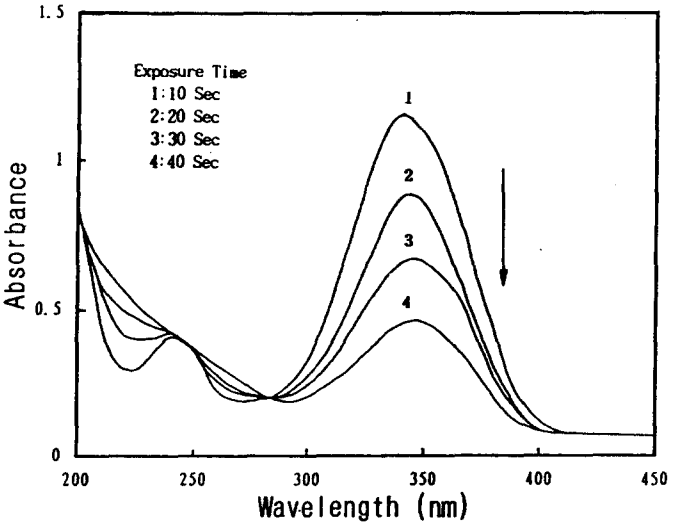



Fig. 8. UV absorbance spectrum changes at film of PVA having stilbazolume group when exposed to UV light.

### 3-2. 미세패튼의 평가

PVA/SbQ 수용성 감광유제를 사용하여 유제두께가 20μm이 되도록 자동유제 도포기로 도포 건조 후 Fig.1의 test pattern을 이용하여 metalhalide(3 KW)로서빛쬠을 하였으며 이때 screen mesh(polyester #300, #350, #420)와 망사견장각도(0°, 22.5°, 45°)를 각각 다르게 하였으며 상기 제판한 스크린판으로 Table 1의 잉크를 이용하여 art지(200g/$m^2$)에 반자동 스크린 인쇄기(ATMA Co. AT-600HE)로서 off-contact거리를 4Cm, squeegee angles 70°, 인쇄속도 10매/min로 인쇄한 후 microdensitometer(aperture:20x1000μm)로 반사농도를 측정 및 전자 현미경으로 100X 확대 촬영하였다.

Fig. 9는 Fig. 1의 원고를 측정한 것으로서 종축은 microdensitometer의 MTF의 반사농도이며, 횡축은 mm당의 선수를 나타낸 것이며 이때 원고의 선수는 $2^{2/3}$씩으로 축소시킨 것이다.

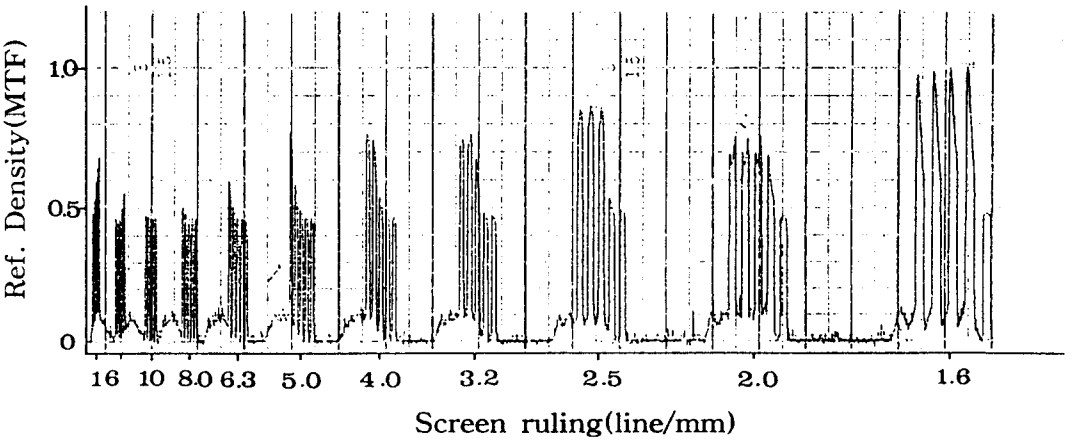



Fig. 9. Microdensitometer trace of original image.

Fig. 10은 Fig. 1의 원고를 이용하여 screen mesh #300, #350, #420에 PVA/SbQ유제로 제판하여 인쇄한 후 screen mesh에 따른 인쇄물의 화선부와 비화선부의 농도차에 대한 관계곡선을 나타낸 것이다.

그 결과 본 실험에서는 screen mesh중 선예도는 screen mesh #420이 우수하였고, 이때의 해상력은 16선/mm(406선/inch)을 가지고 있음을 알 수 있다.

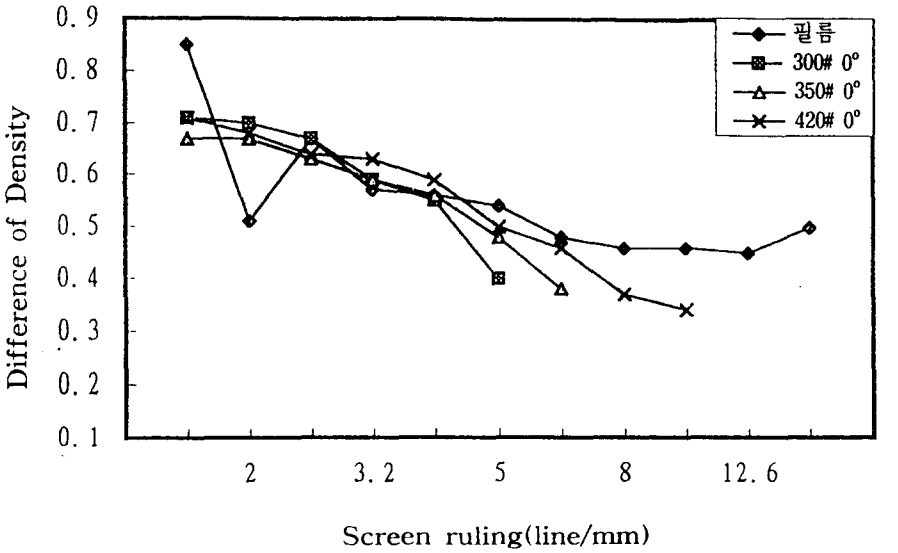



Fig. 10. Sharpness of printing image according to screen meshs

Fig. 11, Fig. 12와 Photo.1은 screen mesh #300에 따른 망사견장 각도를 각각 다르게 하였을 때의 결과들이며, 망사견장 각도가 0°일때 보다는 22.5°와 45°일때의 선예도가 우수하였고 screen mesh #300, #350, #420에 대한 해상력의 측정 결과를 Table 2에 나타내었다.

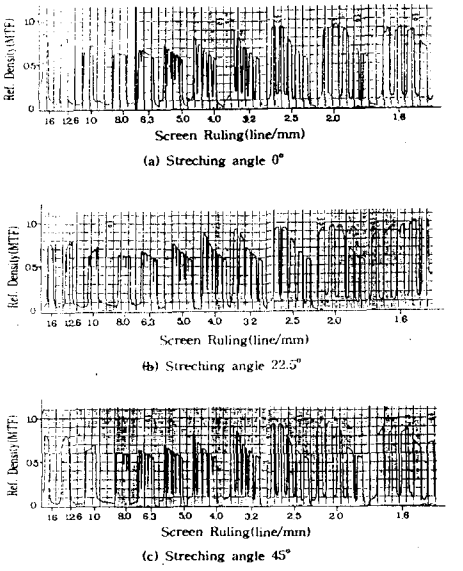



Fig. 11. Microdensitometer trace of printing image at #300.

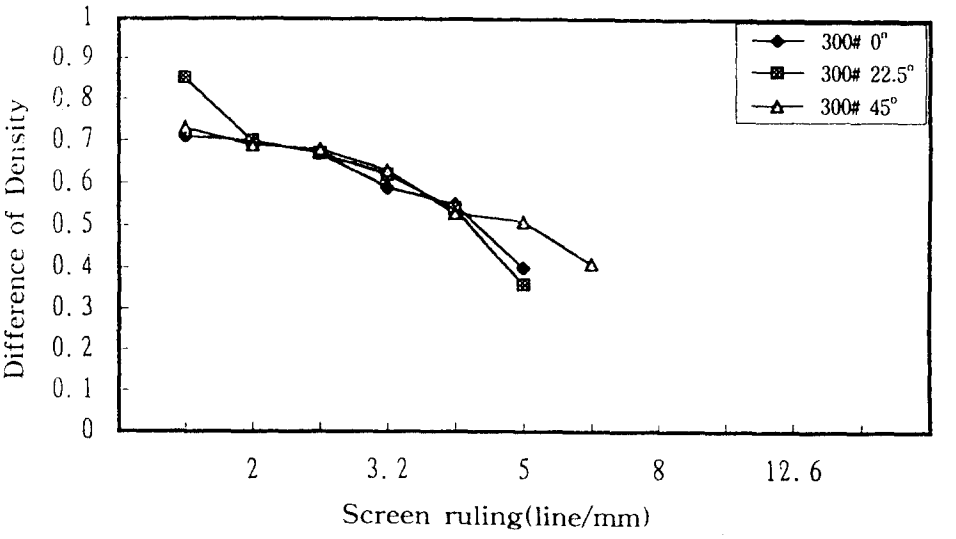
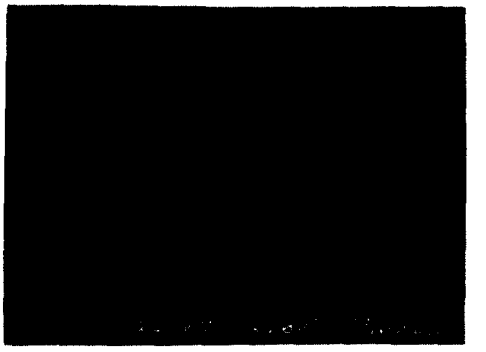
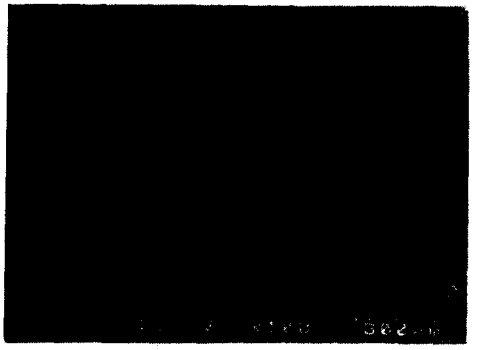


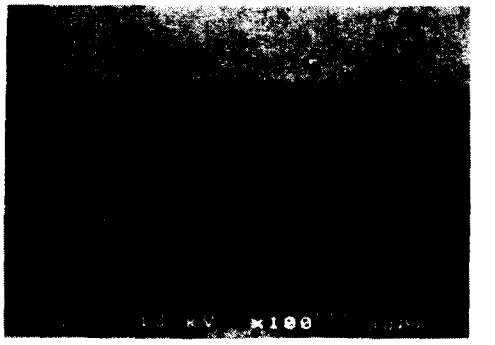

Fig. 12. Sharpness of printing image at #300.



(a) 0°



(b) 22.5°



(c) 45°

Photo. 1 SEM photography of printing image at #300.

Table 2 Interrelations between streching angles and resolution powers at sereen meshs.

| Streching angle / Screen mesh | 0° | 22.5° | 45° |
|---|---|---|---|
| 300 | 127 | 160 | 160 |
| 350 | 160 | 203 | 160 |
| 420 | 406 | 406 | 406 |

그 결과 screen mesh가 높을수록 망사견장 각도 변화에 해상력의 차이가 없었으며 mesh가 낮을수록 해상력은 떨어지고 있음을 알 수 있다.

## 2-3. Color Filter패튼 인쇄 및 Color Filter잉크의 분광특성[26)-31)]

Fig. 2의 TFT형 패튼을 이용하여 Lithography방식으로 Black Strip을 형성시킨후 Screen선수 #420, Screen견장각도 22.5°로 제판하여 ITO glass위에 Fig. 3과 같은 공정으로 R.G.B순으로 Table 1에서 제조한 잉크를 두께가 20μm이 인쇄하였으며 그 결과를 Photo. 2에 나타내었다.

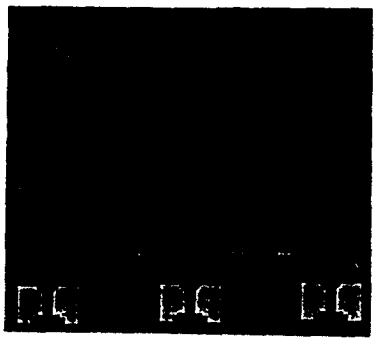


Photo. 2 Photography of printed color filter

또한 인쇄된 각각의 표면을 UV/Vis분광광도계와 색차계(Denshoku사:TC-3600)를 이용하여 B, G, R잉크의 분광특성을 조사하였다. 현재 Color filter의 분광특성은 투과율이 70%이상 요구되며, 또한 광원의 3파장형형광광을 사용할 경우 CIE색도상의 색재현범위는 TV의 NTSC규격치에 근접하여야 한다. Fig.13은 CRT와 본 실험에서 제작한 sample color의 UV spectrum을 나타 낸 것으로 분광특성에 있었서는 투과율은 70% 이상이었고 CRT의 색상분광특성과 비교치를 Fig. 14에 나타내었다.

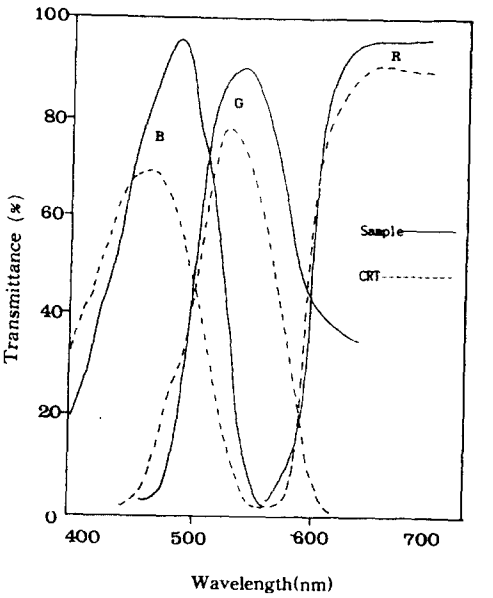



Fig. 13. UV spectra of CRT[31] and printed colors.

Fig. 14는 CIE색도도를 나타낸 것으로 NTSC의 형광체광원의 표준색도좌표값 R(0.67,0.33), G(0.21,0.71), B(0.14,0.08)에 대해 sample 잉크의 색도좌표값은 R(0.62,0.33), G(0.32,0.59), B(0.14,0.17)로 나타났다.

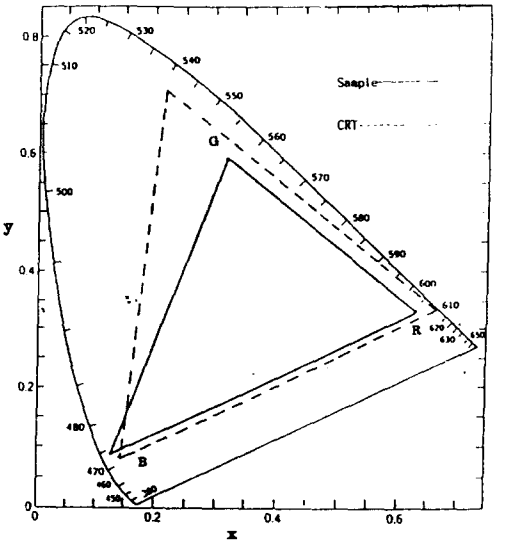



Fig. 14 CIE chromaticity diagram of CRT[31]and printed colors.

# 4. 결 론

Screen인쇄법에 의한 LCD용 Color Filter제조의 가능성을 대하여 검토하기 위하여 수용성 Screen인쇄유제인 PVA-SbQ 감광제의 합성제조, 미세패튼 평가, Filter제작, 실험하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. PVA에 SbQ를 도입한 PVA/SbQ는 342nm 파장의 노광에서 -C=C-결합의 개열로 광가교 반응이 일어나 피막이 형성되고 미노광부는 수용액에서 탈막화하였다.

2. 제조한 Color Filter용 잉크의 분광특성은 R(640nm), G(535nm), B(470nm) 투과율은 R(92%), G(79%), B(70%), 색도 좌표값은 R(0.62,0.33), G(0.32,0.59), B(0.14,0.17)로 나타났다.

3. 스크린 선수에 따른 선예도는 본 실험에서는 #420이 우수하였고 12.6/mm(420선/inch)의 해상력을 나타났다.

# 참 고 문 헌

1) Tatsuo Uchida, "Optical Engineering", Vol. 23, pp. 247-252, (1984)

2) T.Inami, H.Takegawa 外, ITET "Technical Report", Vol. 13, pp. 1-6, (1989)

3) 柳澤, Television 學會誌, Vol. 1, p. 10, (1980)

4) 內田, ibid., Vol. 1, p. 2, (1988)

5) 由山, ibid., Vol. 1, p. 17, (1988)

6) Shunichi Sano, Kouji Sazuku, 電子情報通信學會誌, Vol. 71, No. 12, pp. 1299-1306, (1988)

7) W.A.Barrow, "Matrix-Addressed Full Color TFEL Display", SID88 Digest, pp. 284-286, (1988)

8) G.Zhong, "A full-color ACEL device using Znsiho thin film and color filter", SID88 Digest, pp. 287-288, (1988)

9) 岡崎, 信學技報, EID87-77, Vol. 87, p. 407, (1988)

10) 三田勝久, 化學技術誌, MOL, 10, pp. 37-43, (1989)

11) 井波ら, ITEJ, Vol. 13, No. 17, pp. 1-6, (1987)

12) 岡崎, 實裝技術, Vol. 7, No. 3, pp. 20-27, (1991)

13) 根本谷, "Flat Pannel", Display'91, pp. 129-134, (1991)

14) K.Ichimura and S.Watanabe, J.Polm. Sci., Polym.Chem.Ed., 18, p. 891, (1980)

15) K.Ichimura, J.Polym. Sci, Polym.Chem.Ed., 20, p.1411, (1982)

16) K.Ichimura and S.Watanabe, J.Polym.Sci., Polym.Chem.Ed., 20, p. 1419, (1982)

17) K.Ichimura, J.Polym. Sci., Polym.Chem.Ed., 22, p. 2817, (1984)

18) Y.Higash, J.Polym. Sci., Polym.Chem. Ed., 18, p. 613, (1980)

19) M.Nakako, Y.Hanazato, M.Maeda and S.Shiono, Anal.Chem.Acta, 185 pp. 179-185, (1986)

20) Swing, "The optics of microdensitometry. Opt". Eng., 12, p. 185, (1973)

21) Fallon, "Design considerations for a linear microdensitometer", Opt. Eng., 12, p. 206, (1973)

22) J.C.Dainty, R.shaw, Image science, Academic Press, pp. 232-269, (1974)

23) 井上英一, 印刷工學便覽, 日本印刷學會., pp. 297-325, (1987)

24) 日置隆一, 小瀨輝一 : 光應用技術(測色, 測定), 日本オプトメカトロニクス協會, (1991)

25) G. Wyszecki and W. S. Stiles : "Color Science, 2nd Ed.", John Wiley & Sons, (1982)

26) 生明, 日本印刷學會誌., Vol. 28, No. 5, pp. 82-88, (1991)

27) 江幡雅之, 工業材料, Vol. 40, No. 5, pp. 2-4, (1992)

29) Tajma and Masuko, 日本印刷學會誌, Vol. 31, No. 2, pp. 18-23, (1994)

30) H. Hasebe and S. Kobayashi : A Full-color Field-Sequential LCD Using Modulated Backlight, Digest of Tech, papers, 1985 SID Int'l Symp. pp. 81-83 (1985)

31) 岡野光治, 小林駿介 : 液晶一應用編, 第1章, 第5章, 培風館