

水溶性 UV硬化性 樹脂를 利用한 螢光體 微細패턴 開發

최 상 국 · 조 상 훈 · 남 수 용
부경대학교 화상정보공학부

A Study on Micro-patterning used the water type UV-Curable Resin

Sang-Kuk ChoiSang-Hoon ChoSu-Yong Nam

*Division of Image and Information Engineering, Graduate
school, Pukyong National University*

1. 序 論

UV경화성 수지의 용도를 크게 나누면 화상형성과 표면가공으로 나눌 수 있다.¹⁾ 화상형성에는 고해상성, 고감도가 기술과제이다. 한편 표면가공에서는 휘발성 유기화합물의 배출규제가 문제시되고 있기 때문에 대기오염 방지를 위해서 무용제화, 고불휘발화, 수성화 등이 기술과제로 남아있다. 이들 과제를 해결하기 위해서 재료의 fine화와 다양화, 기존 기술의 복합화에 의한 새로운 기능 개발이 이루어지고 있다. Photolithography법²⁾에 의한 UV경화성 수지의 미세패턴 형성 방법은 주로 용제현상이나 알카리 수용액 현상이 일반적으로 이루어지고 있다. 따라서 폐액처리가 문제이므로 환경 친화적이라고 할 수 없다. 또한 스크린 인쇄 방법에 의한 패턴형성은 100 μm 이 한계라고 할 수 있다. 따라서 환경 친화적인 미세 패턴형성 방법을 절실히 요구되고 있다.

본 연구에서는 UV경화성 수지를 이용하여 순수한 물을 현상액으로 사용하여 미세패턴을 형성시키는 것을 연구목적으로 하였다.

2. 實驗

2-1. 시 료

2-1-1. UV경화성 수지

피막의 물성을 좌우하는 올리고머는 수용성 acrylate prepolymer를 사용하였다. 그리고 가교제로는 6관능 모노머인 DPHA(dipentaerythritol hexaacrylate)를 사용하였다. 이 DPHA는 점도가 55~80poise(25℃), 색상은 담황색 액체이고, 피부자극성(PII)은 0.54정도 이고, 고속경화성, 고가교밀도, 고경도, 고광택, 내후성, 내수성, 내약품성, 저취성이 특징이다.³⁾

2-1-2. 광중합 개시제

Irgacure907(2-methyl-1(4-methylthiophenyl)2-morpholinopropane-1-on, aminoketone)은 고반응성, 박막 경화성 및 표면경화성이 우수하므로 UV오프셋 잉크, 스크린잉크, 레지스터 잉크에 가장 적합하다. 그리고 ITX(isopropyl thioxthanthone)는 장파장(440nm) 영역까지 흡수하므로 후막 또는 고반사성 물질을 경화시키는데 적합한 광개시제이다.

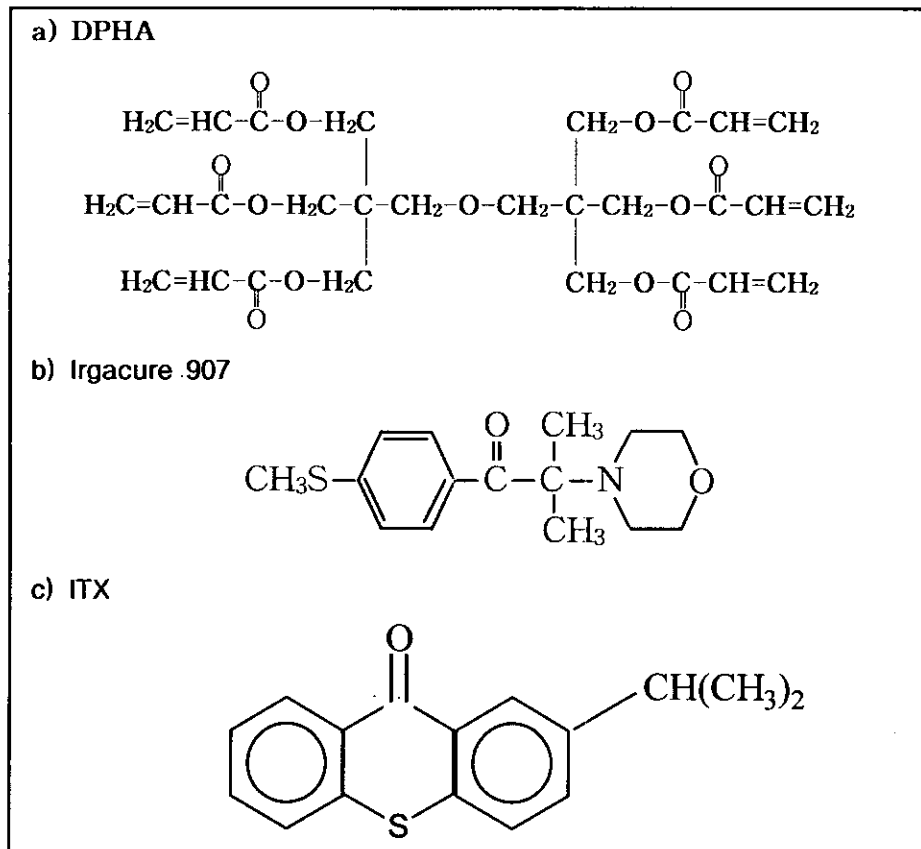


Fig. 1. Chemical structures of Monomer and Photoinitiators.

2-2. 실험방법

시료의 혼합비는 Table 1과 같으며, paste의 제조방법은 Fig. 2와 같다.

Table 1. Blend systems of monomer/prepolymer/fluorescer

| NO | DPHA | Water type Prepolymer | Ratio | Fluorescer | Photoinitiators | |
|----|------|--------------------------|-------|------------|-----------------|------|
| | | | | | I-907 | ITX |
| 1 | 5 | 45 | 5/5 | 50 | 2 | 0.25 |
| 2 | 10 | 40 | 5/5 | 50 | 2 | 0.25 |
| 3 | 15 | 35 | 5/5 | 50 | 2 | 0.25 |

수용성 Acrylate prepolymer와 형광체를 혼합하여 향온조가 부착된 Dispermat(독일 BYK사)을 사용해 15°C에서 10분간 2,000rpm으로 교반하고, 6관능 모노머인 DPHA에 광개시제인 I-907과 ITX를 혼합하여 40°C에서 15분간 교반하여 광개시제를 완전히 용해시킨 후 이것과 커플링제를 수용성 Acrylate prepolymer와 형광체가 혼합된 것에 첨가해 60분간 2,000rpm으로 교반하여 paste를 제조하였다.

표면에 절연층이 인쇄된 글래스 위에 이 완성된 paste를 스크린 인쇄 방법으로 전면 인쇄한 후 여기에 마스크(크롬 마스크)를 올려놓고 UV 노광을 주어 경화된 부분과 미경화된 부분을 구분하였다. 이런 방법으로 얻어진 피막을 스프레이 방식을 이용하여 물로 현상한 후 패턴을 형성 시켰다.

2-3. 측 정

2-3-1. 패턴제작 방법

미세패턴 제작에 사용한 UV경화 장치는 20W/cm 저압 수은등((주)한성 감광성수지)을 사용하였다.

2-3-2. 패턴형태 분석 및 두께 측정

현상 완료된 미세 표면은 Olympus BX60(Japan) 광학 현미경으로 관찰하였다. 두께 측정은 Dephgage ky120(Japan)를 사용하였다.

2-3-3. TGA 분석

UV경화 필름의 열소성 측정은 TGA로 열중량 분석을 하였다. 이때 사용한 장치는 Perkin-Elmer(USA), TGA 7을 사용하여 질소를 주입한 상태에서 승온 온도는 10°C/min으로 상온에서 700°C까지 측정하였다.

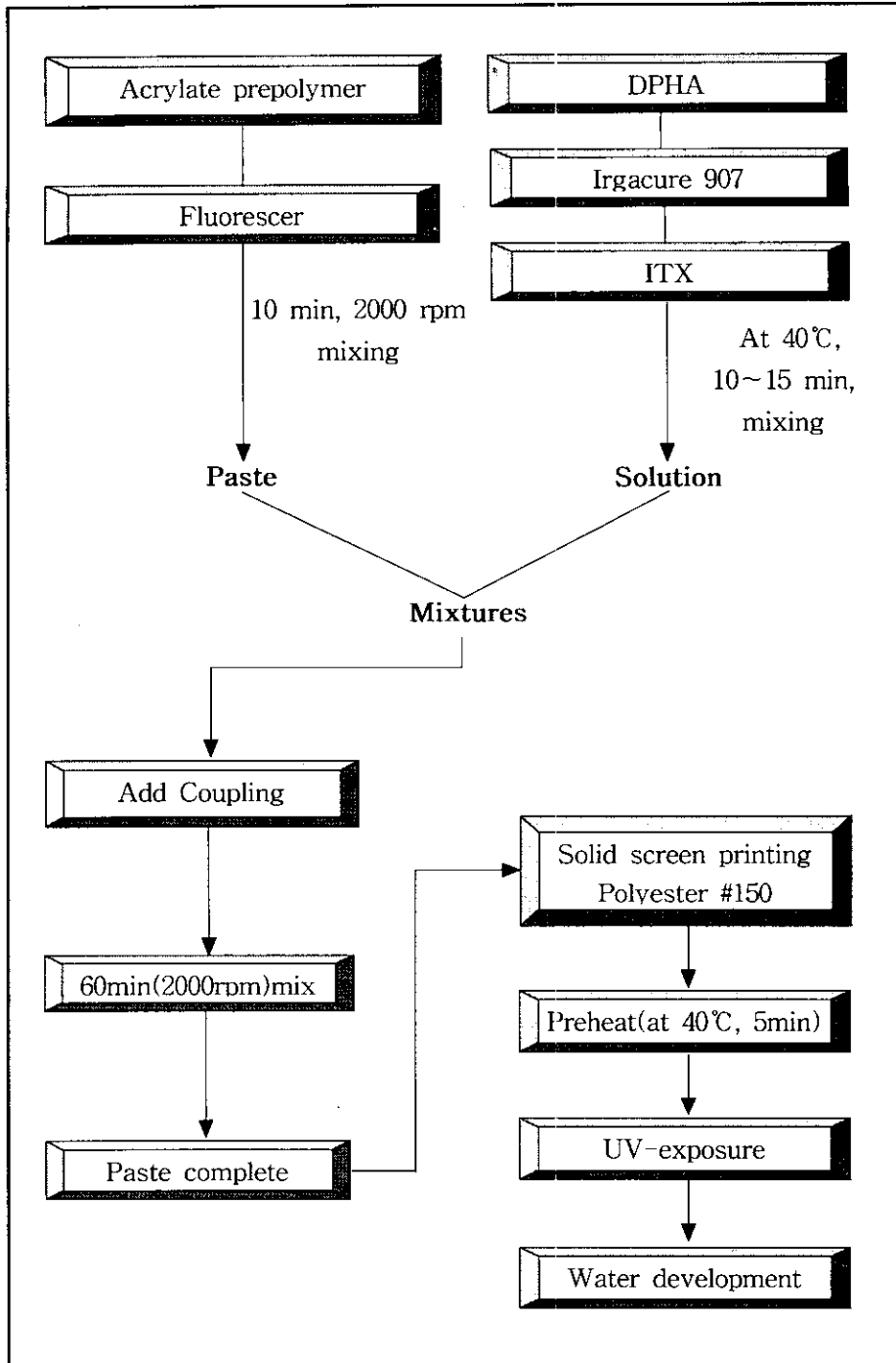


Fig. 2. Manufacture process of paste.

3. 結果 및 考察

본 연구에 사용한 UV경화성 수지는 nega type이므로 마스크를 통하여 빛을 받은 부분은 광개시제가 UV에너지를 흡수하여 라디칼화되어 이것이 아크릴레이트의 관능기(불포화

탄소부)를 공격하여 경화가 개시된다. 따라서 빛을 받은 부분은 광가교 구조를 형성하게 되어 물로 현상했을 때 제거되지 않고 남게된다.

먼저 표면에 절연층이 인쇄된 글래스위에 형광체가 혼합된 paste(Table 1에서 No1, No2, No3)를 스크린 인쇄 방법으로 전면 인쇄한 후에 여기에 마스크(크롬 마스크)를 올려 놓고 UV노광을 주어 경화된 부분과 미경화된 부분을 구분하였다.

전체적으로 피인쇄체에 대한 부착력이 약하였으며, 노출부족일 경우에는 패턴이 형성되지 않았고, 노출과다일 경우에는 부착력이 약하여 패턴이 남아있지 않게 되었다. 패턴형성 속도를 변화시키기 위해서 가교제 역할을 하는 DPHA의 첨가량을 변화시켜 패턴을 형성시켜 실험을 하였다.

DPHA량이 5, 10wt%일 경우에는 큰 차이가 없었지만, 15wt%일 경우에는 패턴 주위에 제거되지 않은 형광체가 많이 부착되어 있음을 알 수 있다. 이것은 DPHA가 물에 용해되지 않는 특성을 가지고 있기 때문에 제거되지 않는 수지에 형광체가 부착되어서 상기와 같은 현상을 나타낸 것이다. 이들 패턴의 접착성은 그다지 좋지 않았다.

UV경화성 수지로 형성된 미세패턴이 우수한 발광특성을 얻기 위해서는 형광층 내부에 남아있는 수지를 전부 소성시켜 제거해야 한다. 따라서 경화된 수지의 소성특성은 상당히 중요하다. 상기의 시료에 형광체가 첨가되지 않은 상태에서 필름을 제작하여 TGA측정으로 소성특성을 검토하여 얻어진 결과를 Fig. 3~5에 나타내었다.

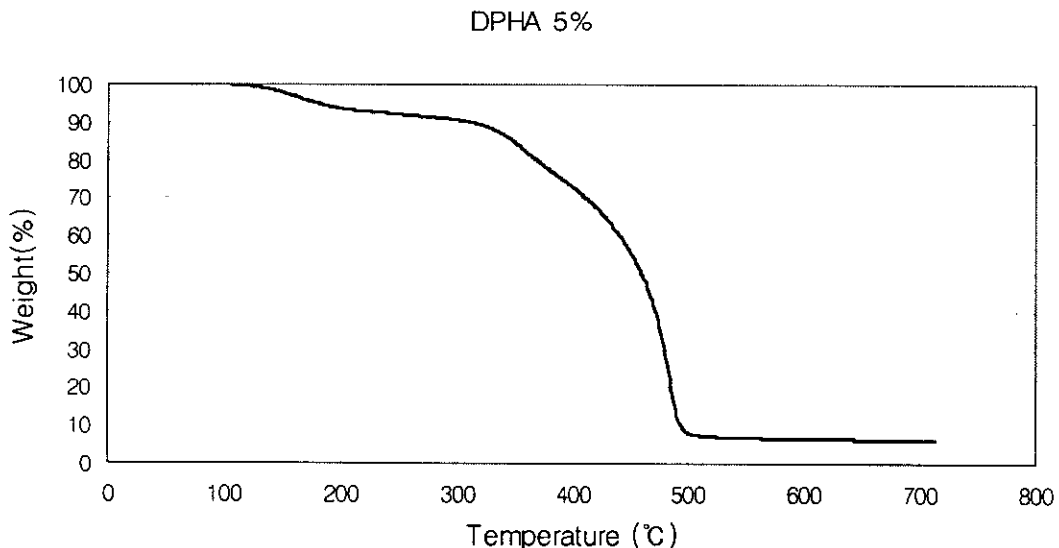


Fig. 3. TGA thermodiagram of modified DPHA/prepolymer 5/45wt% mixtures.

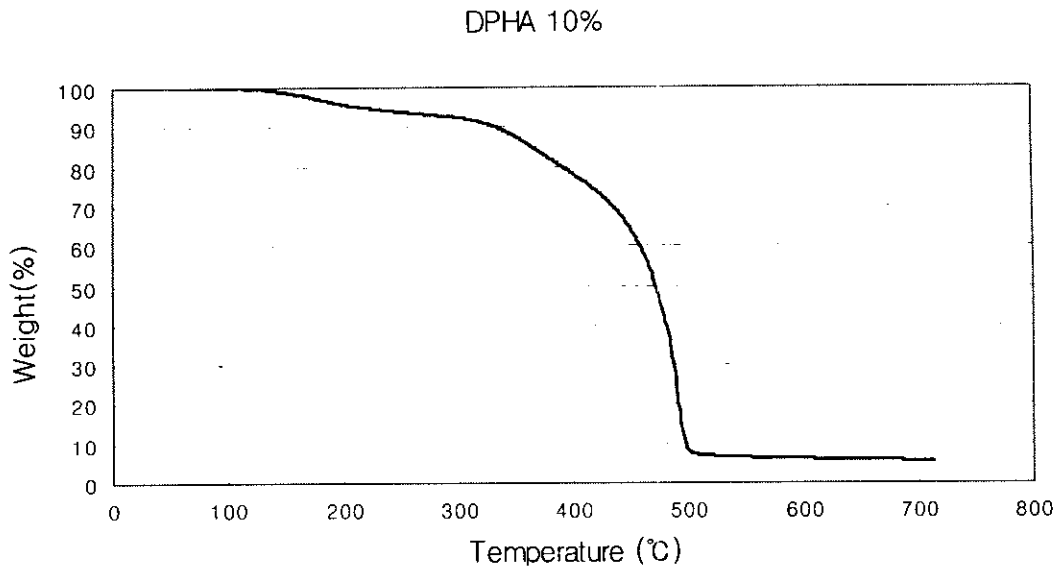


Fig. 4. TGA thermodiagram of modified DPHA/prepolymer 10/40wt% mixtures.

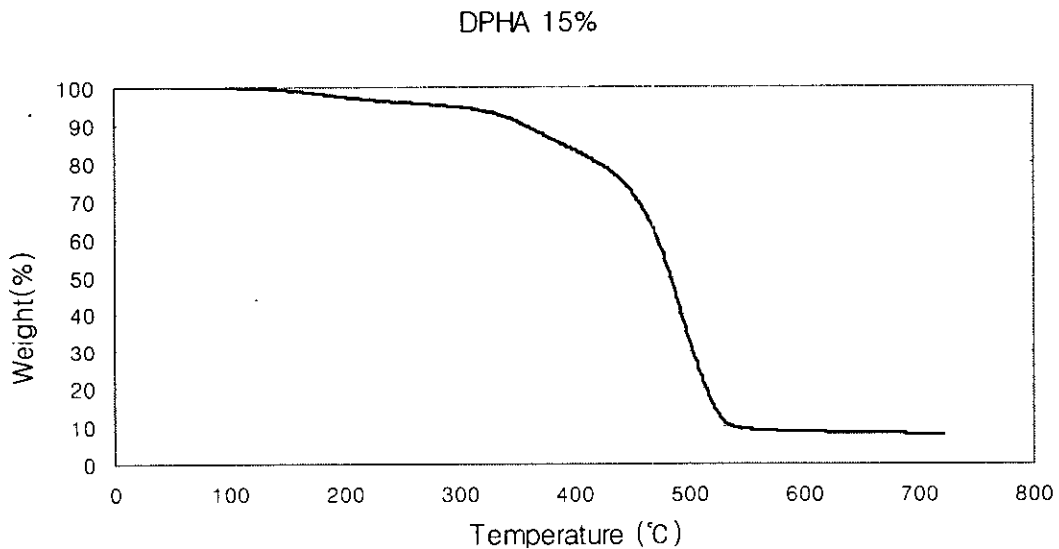


Fig. 5. TGA thermodiagram of modified DPHA/prepolymer 15/35wt% mixtures.

먼저 DPHA가 5wt%첨가된 필름 Fig. 3의 경우에는 약 150°C에서 1차 열분해가 일어나고, 320°C에서 2차 열분해가 발생되면서 시료의 중량이 급격하게 감소하고 있음을 알 수 있다. 500°C에서 시료의 잔존량은 약 6wt%정도이다. 여기서 500°C를 기준으로 정한 것은 일반적으로 형광체를 스크린인쇄 및 spin coater방식으로 도포했을 경우에 소성온도는 500°C로 하기 때문이다. DPHA가 10wt%첨가된 Fig. 4의 경우에는 500°C에서 시료의 잔

존량은 약 8wt%이다.

그러나 DPHA가 15wt%첨가된 Fig. 5의 경우에는 500℃에서 시료의 잔존량은 약 30wt%정도임을 알 수 있다. 이것은 가교제 역할을 하는 DPHA의 함량이 많아질수록 가교밀도가 점점 조밀하게 형성되어 고내열성 수지로 변했기 때문이다. 따라서 DPHA첨가량이 10, 15wt%일 경우에는 형광체와 같은 발광물질의 발광효율을 감소시키는 역할을 하기 때문에 적합하지 않음을 알 수 있다. 그러므로 이후의 연구는 DPHA가 5wt%첨가된 혼합계에 대해서만 미세패턴 형성을 검토하였다.

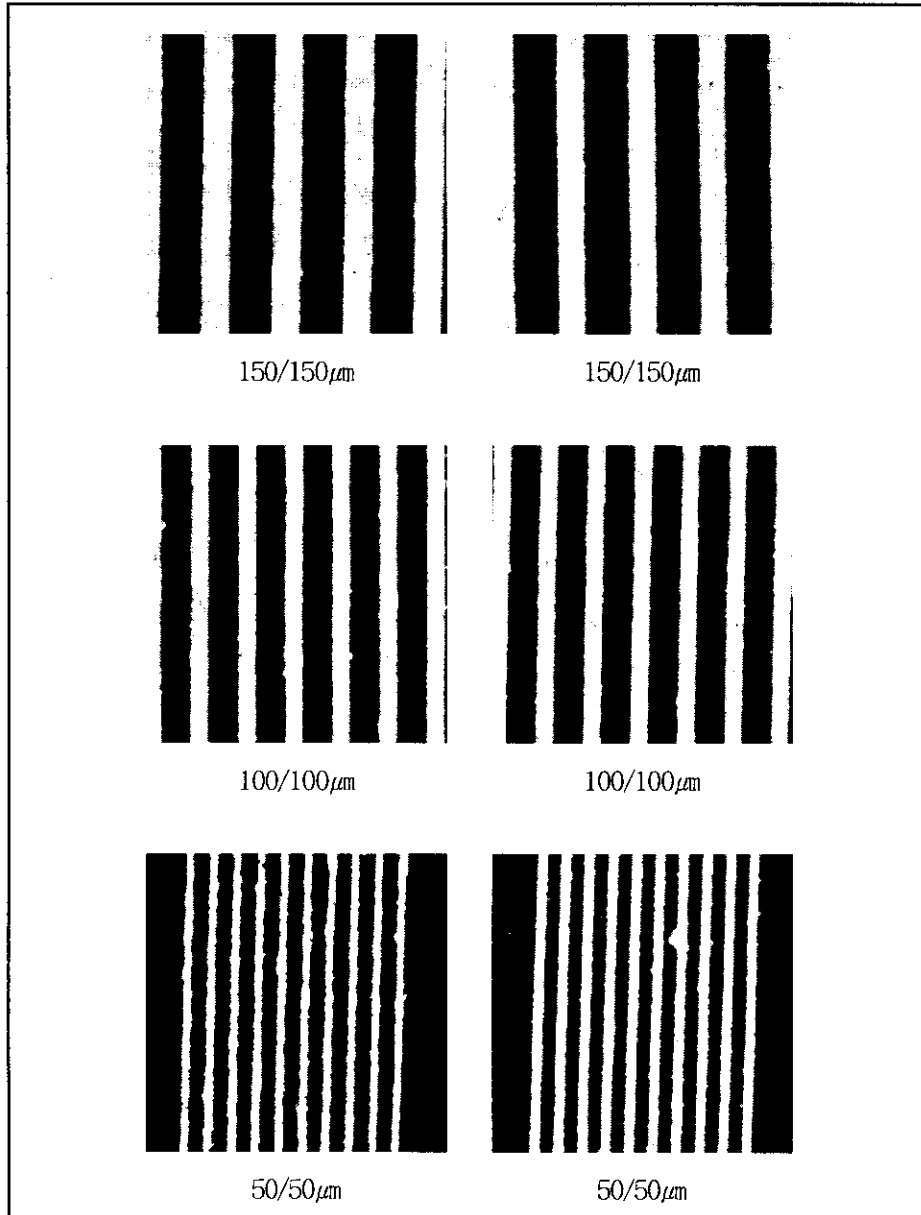


Fig. 6. Micro-patterning of optical microscopes

먼저 절연층이 부착된 글래스기판에 UV경화성 수지의 접착성을 개선하기 위해서 인쇄

하기 전에 150℃에서 1시간동안 열처리를 하여 사용하였다. 그리고 인쇄한 후에 40℃에서 5분간 preheat하여 표면을 dry상태로 만들어서 UV조사를 하였다. 또한 coupling제를 첨가하여 절연층에 접착성 증가시켰다. 이러한 방법으로 얻어진 미세패턴의 형상을 Fig. 6에 나타냈다.

미세패턴이 150 μm , 100 μm , 50 μm 까지 깨끗하게 잘 재현되었으며, 접착성 또한 상기의 처리를 하기 이전에 비해서 우수함을 알 수 있었다.

4. 結 論

- 1) 수용성 prepolymer와 6관능 모노머를 이용하여 미세패턴 50 μm 까지를 순수한 물로 현상 가능하였기 때문에 환경 친화적 방법으로 미세패턴 형성이 가능함을 알 수 있었다.
- 2) 가교제 역할을 하는 6관능 모노머의 첨가량이 증가할수록 소성온도는 증가함을 알 수 있었다. 이것은 6관능 모노머의 첨가량이 많을수록 조밀한 망목구조가 형성되기 때문이다.
- 3) 접착성을 개선하는 방법으로서 표면이 절연층으로 인쇄된 글래스를 Paste인쇄전 150℃에서 1시간동안 열처리하고, 인쇄 후 preheat을 실시하며 coupling제를 첨가함으로써 미세패턴의 접착성 향상에 기여함을 확인하였다.

参考文献

- 1) Takimoto, 熱硬化性 樹脂, 13, 3, 59(1992).
- 2) T. Kohashi. et al.. Photolithography Sci. Eng.. 23. 168(1979)
- 3) Technonet, 光硬化技術 data book, 38(2000)