VPT 형광막 제조용 ITO Paste의 개발

이미영, *우진호, *김영배, *남수용, *이상남, **문명준
부경대학교 대학원 인쇄공학과, *부경대학교 공과대학 화상정보공학부, **응용화학공학부

The Development of ITO Paste for VPT Phosphor Screen Manufacture

Mi-Young Lee, *Jin-Ho Woo, *Young-Bea Kim, *Su-Yong Nam, *Sang-Nam Lee, **Myung-Jun Moon
Department of Graphic Arts Engineering, Graduate School, Pukyong National University,
*Division of Image and Information, College of Engineering, Pukyong National University,
**Division of Applied Chemical Engineering, College of Engineering, Pukyong National University

Abstract

A thermal transfer method was developed novel method to form the phosphor screen for monochrom VPT. This method have advantages of simple process, clean environment, saving raw material and running-cost. But now applying phosphor screen for thermal transfer method has been formed three layers (phosphor layer, ITO layer and thermal adhesive layer) on the PET film as substrate. This is complex process, consumption of raw-material and require of high cost. Also ITO paste at present has been imported from Japan. To improve these problems, we have developed ITO paste as conductive paste by using ITO sol and binder resin(AA3003). ITO paste developed in this study has both conductive and excellent thermal transfer abilities. Thus we could manufacture phosphor screen formed two layers (phosphor layer and ITO layer).

1. 서 론

홈씨크리트(home-secret) 장비로서 도어폰(door phone) 모니터에 주로 사용되고 있는 VPT(video phone tube)[1), 2)]의 형광막 형성 방법은 주로 전착법[3)], 스핀 코팅법 등이 이용되고 있다. 그러나, 이러한 방법들은 원재료(형광체 및 IPA)의 소비가 많고, 많은 인건비가 요구되며, 수율이 떨어지는 문제점을 가지고 있다. 이러한 문제점을 보완해 주는 방법으로 열전사법[4)]은 형광체층과 ITO층, 그리고 열접착제층을 이형제 필름에 적층 인쇄한 후, 유리 패널 위에 열과 압력을 가하여 형광막을 열전사 시킨 후에 베이스 필름을 박리하는 공정을 통해 형광막을 형성시킨다. 그러나 현재 개발된 열전사법은 3단 인쇄 즉, 형광체 페이스트, ITO 페이스트, 열접착제 인쇄를 통해 형광막을 형성하므로 공정이 복잡하고, 이형제 필름 사용으로 인해 높은 제조 원가로 이루어진다. 뿐만 아니라 종래의 형광막 형성에 사용되었던 ITO 페이스트는 전량이 수입에 의존하고 있기 때문에 높은 수입 원가에 따라 전체 제조 비용이 높게 된다. 따라서 이러한 문제점을 개선하기 위해서 열전사법에 의한 형광막 제조 기술의 개발과 동시에 그것에 적합한 새로운 ITO 페이스트의 개발이 절실히 요구되고 있다.

본 연구에서는 고가의 ITO 페이스트를 국산화시키고, 그것의 도전성과 열전사성 등을 검토하여 열전사법에 적용 가능한 최적의 ITO 페이스트 개발을 연구 목적으로 하였다.

2. 실 험

2-1. 시 료

본 연구에 사용한 ITO sol ((주)나노신소재)의 특성은 table 1과 같다.

Table 1. The properties of ITO sol

item	test result
solid contents(%)	30 ± 0.1
particle size in nano-powder	10~12 nm
particle size in colloid	30~40 nm
pH(at 22℃)	5.5 ± 0.5
base	ethyl alcohol(above 99.5%)
chemical composition	5 to 15% SnO_2 doped In_2O_3
purity	99.99%

그리고 ITO sol 상에서 ITO 입자의 형태를 TEM(Transmission electron microscopy) 촬영을 통해 fig. 1에 나타내었고, 입경 크기 분포를 fig. 2에 나타내었다.

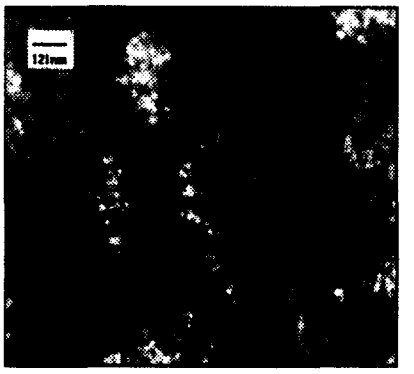


Fig. 1. TEM image of ITO particle in ITO sol.

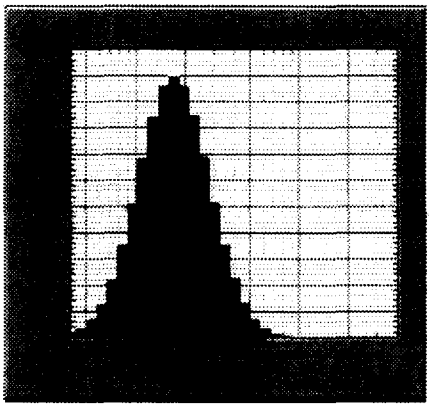


Fig. 2. The particle size distribution of ITO particle in ITO sol.

스크린 인쇄법을 이용하여 ITO층을 형성하기 위해서는 ITO sol에 스크린 인쇄적성 및 열전사성을 부여할 바인더가 필요하다. 본 실험에서는 110-150℃에서 열융해 특성을 나타내어 유리에 대한 접착성이 나타나고, 또한 열분해 온도가 350-430℃인 아크릴계 수지와 스크린 인쇄적성에 적합한 고비점 용제인 α-terpineol을 혼합하여 바인더로 사용하였다. 아크릴계 수지에 대한 특성을 table 2에 나타내었다. 그리고 첨가제로는 ITO 페이스트의 스크린 인쇄 후, 평활한 피막을 얻기 위해 레벨링제인 BYK-361을 사용하였다.

Table 2. Comparative properties of acryl resins

items	AA3003	M5001	BK resin
composition	MMA	EMA	MA-AAm
molecular weight (Mw)	50,000-100,000	300,000-400,000	50,000-150,000
Tg temperature(℃)	80.0	75.4	110
viscosity (mpa · s)	17000	11000	234000
solid(N.V, %)	50	15	70

Table 2에서 MMA는 methylmethacrylate이고, EMA는 ethylmethacrylate, MA는 methylacrylate, AAm은 acrylamide를 의미한다.

2-2. ITO 페이스트 제조 및 실험 방법

ITO 페이스트를 제조하기 위해서 아크릴 수지와 ITO sol, 용제(terpineol), 그리고 첨가제의 혼합비는 table 3과 같다.

Table 3. Blend systems of acryl resin/phosphor/terpineol

No.	binder	ITO	additive
(1)	AA3003+terpineol(7:3)	ITO sol	leveling agent
(2)	M5001		
(3)	BK resin+terpineol(7:3)		
wt%	80	18	2

ITO 페이스트의 제조 방법은 먼저 아크릴 수지 단독, 또는 용제와 혼합한 바인더에 레벨링제(BYK-361)를 넣고, 고속 교반기(dispermat CV)를 이용하여 1000rpm으로 30min동안 교반하였다. 그 후, 교반된 용액에 ITO sol을 투입하여 동일 속도, 시간으로 교반, 분산시킴으로써 페이스트를 완성하였다. 제조된 ITO 페이스트를 325메쉬의 SUS 망사로 제판된 스크린 판을 이용하여 PET 필름 위에 먼저 인쇄된 형광체층 위에 스크린 인쇄한 후, 100℃에서 10min간 건조함으로써 ITO층을 형성하였다. 제조된 형광막 필름을 열전사기를 통해 유리 패널 위에 열전사 및 소성시킴으로써 VPT 형광막을 완성하였다. 본 연구에서 개발된 열전사 공정을 fig. 3에 나타내었다.

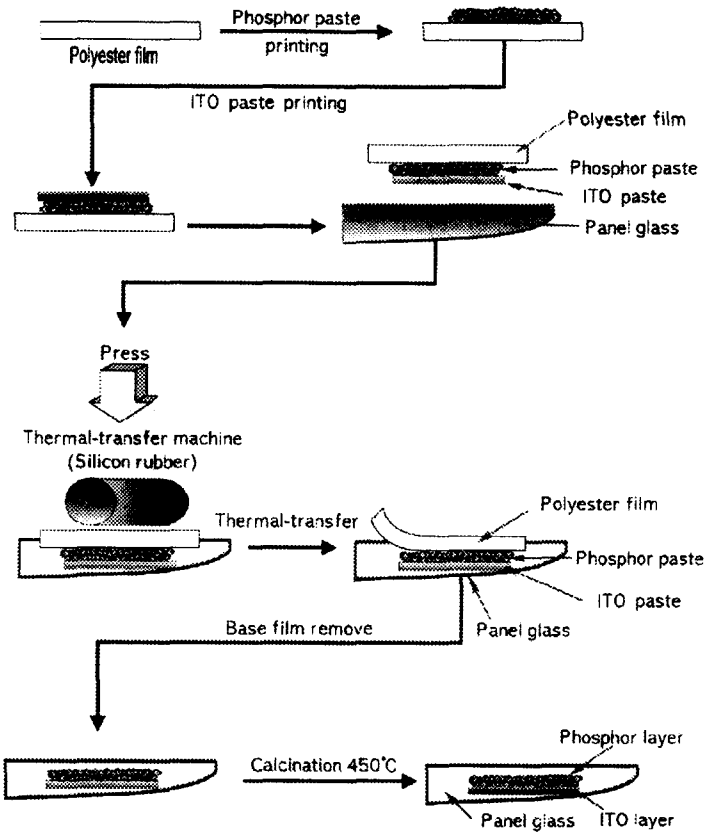


Fig. 3. The manufacture process of phosphor screen for VPT by thermal-transfer.

2-3. 측정 및 분석

ITO 페이스트에 사용한 아크릴 수지의 열분해 특성을 알아보기 위해 TGA-7(Perkin-Elmer company, USA)을 사용하였고, 그 측정조건은 50℃에서 700℃까지 10℃/min로 고순도 공기(Air)상태에서 측정하였다. 그리고 제조되어진 ITO 페이스트의 점도를 DV-Ⅱ+ Viscometer(Brookfield, USA)를 통해 측정하였다. 측정 조건은 S29 spindle을 이용하여 23℃, 0-100rpm에서 측정하였다. 스크린 인쇄, 열전사 그리고 소성 공정을 통해 완성되어진 ITO 피막에서 ITO 입자의 충진 상태 및 유기바인더의 잔류정도를 확인하기 위해서 SEM(S-2400, Hitachi, Japan)촬영을 하였다. 또 ITO 피막의 전기적 특성 및 광학적 특성을 digital multimeter (FLUKE, U.S.A)와 UV-VIS spectrophotometer(Hitachi, U-2001)를 통해 각각 측정하였다. 마지막으로 본 연구에서 제조된 ITO 페이스트를 이용하여 완성되어진 VPT용 형광막의 발광 특성을 알아보기 위해 CA-100(Minolta, Japan)을 이용하여 패널의 발광 휘도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 바인더 수지의 열분해 특성

본 연구에서는 스크린 인쇄법을 이용하여 ITO층을 형성하므로 ITO 페이스트에 인쇄적성을 부여할 바인더 수지가 필요하다. 하지만 이러한 유기 바인더가 소성 후에도 잔류하게 된다면, 형성되어진 형광막의 발광 휘도 및 신뢰성에 악영향을 미치게 된다. 따라서 본 연구에 사용한 바인더 수지의 열분해 특성이 무엇보다도 중요하다.

본 연구에서 사용한 아크릴 수지의 열분해 특성을 fig. 4에 나타내었다.

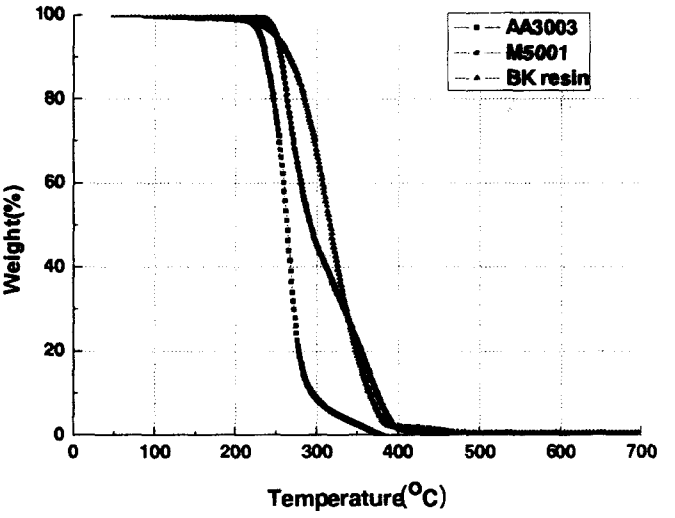


Fig. 4. TGA results of acryl resins.

Fig. 4에서 3종류의 아크릴 수지 모두, 형광막의 소성 온도인 450℃ 이하에서 수지 잔류량이 0%임을 알 수 있었다. 특히 AA3003은 약 250℃에서 1차 열분해가 일어나 400℃ 이하에서는 잔류 성분이 전혀 없음을 알 수 있었다. 이 그래프를 통해 3종류의 아크릴 수지 모두 VPT용 ITO 페이스트의 바인더 수지로써 사용 가능함을 알 수 있다.

3-2. ITO 페이스트의 점도 및 전사성

본 연구에서 제조되어진 ITO 페이스트의 점도를 fig. 5에 나타내었다.

Fig. 5를 보면 3 종류의 ITO 페이스트는 모두 저전단속도에서 가파른 shear thinning 거동을 보이지만, 전체적으로는 Newtonian flow를 보이고 있다. 이것은 ITO 페이스트에

사용된 ITO sol에 점성이 거의 없는 용제가 과량 포함되어져 있기 때문이라고 생각되어진다.

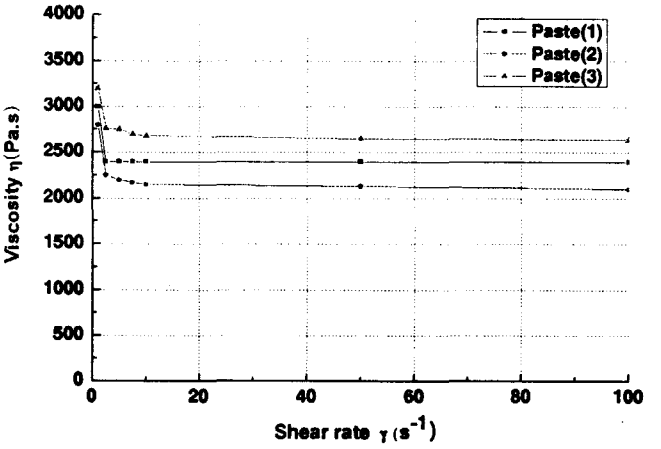


Fig. 5. The shear rate dependence of viscosity for ITO pastes.

위와 같은 점도를 가진 ITO 페이스트를 스크린 인쇄한 후, 형성된 ITO층의 열전사성 결과를 table 4에 나타내었다. 이 때 전사 온도는 110-150℃로 변화하였으며, 전사 시간은 20s로, 전사압은 4kg로 하였다.

Table 4. The thermal-transfer ability results of ITO pastes

sample \ ℃	110	120	130	140	150
paste(1)	△	○	○	○	○
paste(2)	×	×	×	×	×
paste(3)	○	○	○	○	○

(○ : excellent, △ : good, × : poor)

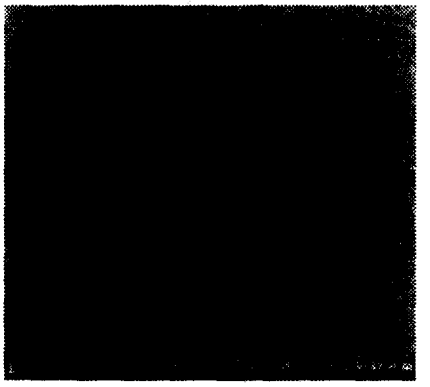
Table 4를 보면, 바인더 수지로써 M5001을 사용한 페이스트(2)의 경우, 어떠한 온도에서도 전사가 되지 않았고, AA3003과 terpineol을 바인더로 사용한 페이스트(1)의 경우엔, 110℃의 전사온도에서는 부분적으로 전사 불량이 발생하나, 120℃ 이상에서는 전사상태가 우수하며, BK resin과 terpineol을 바인더로 사용한 페이스트(3)의 경우에는 실험한 모든 전사 온도에서 우수한 전사성을 보였다. 이러한 결과로부터 바인더 수지 자체의 열전사 능력이 우수하여도, 형광체층과의 계면작용이 형광막의 열전사성에 더 큰 영향을 주는

것을 알 수 있었다. 따라서 이하의 실험에서는 형광막의 열전사성이 불량한 페이스트(2)를 제외하고 실험하였다.

3-3. ITO 피막의 SEM 촬영 결과

스크린 인쇄, 열전사 그리고 소성 공정을 거쳐 형성된 ITO 피막에 유기 바인더의 잔류 유무를 확인하기 위해 SEM 촬영한 결과를 fig. 6에 나타내었다.

Fig. 6을 통해, 소성 후 형성된 ITO 피막에 잔류 바인더 성분이 거의 없음을 확인할 수 있다. 또한 ITO 입자의 충진성도 우수한 것을 알 수 있었다.



(a) Paste(1)

(b) Paste(3)

Fig. 6. SEM results of ITO film after firing at 450℃.

그러나 소성 공정 후, 형성된 ITO 피막의 상태를 보면, 페이스트(3)에 의해 형성된 피막의 경우, 핀홀 및 얼룩이 많이 발생하여 디스플레이 모니터용 전극층으로는 적용이 부적합함을 알 수 있었다. 따라서 열전사성 및 피막 상태의 결과를 통해, 본 연구에서 제조된 페이스트 중 페이스트(1)이 VPT 형광막 제조용 ITO 페이스트로 가장 적절함을 알 수 있었다.

3-4. ITO 피막의 전기적 및 광학적 특성

본 연구에서 제조된 ITO 피막은 VPT 모니터에서 anode역할을 하며, 전자총에서 방출되는 전자를 형광막 전체에 고루 퍼지게 하여 고른 발광 휘도를 얻게 한다. 이때 ITO 전극에 요구되는 저항값은 100kΩ/㎝이하로써, 상기의 실험들을 통해 최적으로 얻게 된 페이스트(1)의 전기적 특성을 검토한 결과, 3회에 걸쳐 그 평균값이 23kΩ/㎝이었다.

그리고 ITO 피막의 광학적 특성을 검토해 본 결과, fig. 7에 보여지듯이, 가시광선 영역에 대해 100%에 근접한 투과도를 나타내었다.

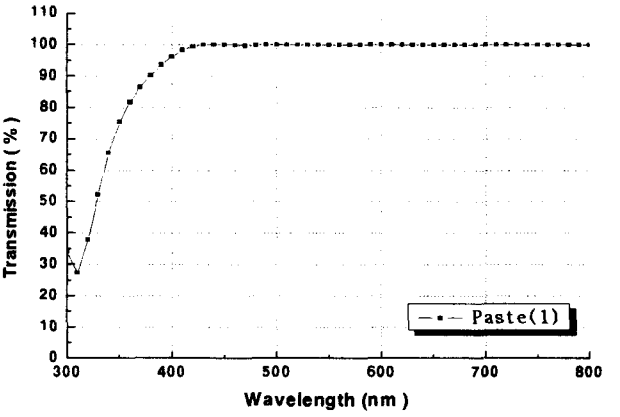


Fig. 7. The transmission of ITO film in visible light region.

3-5. VPT 패널의 발광 휘도

본 연구에서 제조되어진 ITO 페이스트를 사용하여 형성된 VPT 형광막의 발광휘도를 현재 제품화되어 있는 다른 VPT 패널들과 비교하여 fig. 8에 나타내었다. 그래프를 통해 알 수 있듯이 본 연구에서 제조된 형광막은 종래의 열전사법(J-S:일본제품, K-S:한국제품) 및 전착법(K-S-E:한국제품)에 의해 제조된 VPT 패널과 거의 유사한 발광 특성을 나타내고 있다.

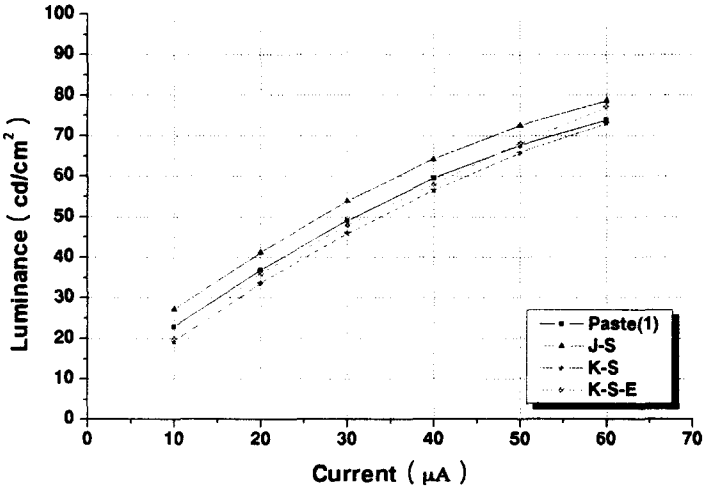


Fig. 8. The luminance plotted against cathode current for VPT panels.

4. 결 론

VPT 형광막 제조용 ITO 페이스트의 개발에 대해서 검토해 본 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 바인더 수지의 열전사 능력뿐만 아니라 ITO층과 형광체층의 계면작용이 형광막의 열전사성에 영향을 주는 것을 알 수 있었다.
2) ITO sol과 우수한 열전사성을 가진 AA3003을 사용함으로써 열전사법에 적용가능한 ITO 페이스트를 제조할 수 있었다.
3) ITO sol과 AA3003을 사용한 ITO 페이스트(1)의 전기적 및 광학적 특성은 VPT 패널에 적용하기에 우수하였다.
4) ITO 페이스트(1)을 사용하여 완성되어진 VPT 패널의 발광 휘도는 기존의 것과 비교하여 유사한 특성을 나타내었다.
5) ITO sol과 AA3003을 사용하여 ITO 페이스트를 제조함으로써 VPT 형광막 제조에서 더욱 공정이 간략화된 열전사방식을 실현할 수 있었다.

참 고 문 헌

1) 電子技術, 27, 5, 12 (1985).
2) Y. Kenzi and U. Tsutomu, 11, 13, 31 (1987).
3) D. W. Johnson, Jr., "Innovation in Ceramic Power Preparation", Advance in Ceramics Vol. **21**, The American Ceramic Society Inc., Ohio 3~19 (1987).
4) 南壽龍, 李賢哲, 大坪泰文, 螢光体層のスクリーン印刷と熱轉寫による平面モノクロムCRTの開發, 日本印刷學會誌 第39卷 第6号 (2002).