

스크린 인쇄법을 이용한 오실로스코프용 형광막 제조 기술 개발

이미영, 김영배, 남수용

부경대학교 공과대학 화상정보공학부

The Development of Phosphor Screen Formation For Oscilloscope Using Screen Printing Method

Mi-Young Lee, Young-Bea Kim, Su-Yong Nam

Division of Image & Information, College of Engineering,
Pukyong National University

Abstract

The CRT(cathode ray tube) in oscilloscope consists of an electron gun, horizontal vertical deflection system and a phosphor screen. When the electron beam strikes the phosphor screen, the phosphor generates light. The phosphor screen has formed by CRT precipitation method. But, this method has some defects that are complex process, low yield, much consumption of raw-material, dirty working environment, waste problem, require of high cost. Moreover phosphor for oscilloscope used at present has been imported from Japan. Therefore developments of new phosphor and new method(the screen printing) to form phosphor screen for oscilloscope are required to improve these matters. This study was developed novel method(the screen printing) to form the phosphor screen for oscilloscope used new phosphor. This screen printing method has advantages of simple process, high yield, clean working environment, saving raw material and running-cost.

1. 서 론

Oscilloscope는 시간적으로 변하는 전기적인 신호를 음극선관의 스크린에 나타낼 수 있도록 만든 계측기로써, 보통 브라운관의 수직축(Y축)에 전압의 변화를, 수평축(X축)에 시간의 변화를, Z축에 화면의 명암, 밝기를 나타낸다. CRO(cathode ray oscilloscope)라고도 부르며, 그 원리는 전자총에서 방사되는 전자빔에 전기장을 가하여 편향을 일으키고 이를 형광막에 투사하여 빛으로 나타내는 것이다. Oscilloscope 구조 중 가장 중요한 음극선관(CRT)의 내부는 전자총(electron gun), 수평수직편광판(horizontal vertical deflection system) 및 형광막(phosphor screen)으로 나누어지며, 여기서 형광막은 주로 CRT 침전법¹⁾으로 형성되어지고 있다.

그러나 이러한 형광막 제조방법은 제조 공정이 복잡하고, 수율이 낮으며, 비싼 형광체의 재료 손실과 폐액 처리 등의 문제점을 가지고 있다. 또한 형광체를 전량 수입하여 사용하기 때문에 패널 단가가 비싸게 된다. 따라서 형광막 제조 공정의 간소화 및 형광체의 국산화가 절실히 요구되고 있다.

본 연구에서는 오실로스코프용 형광체를 국산화시키고, 스크린 인쇄법²⁾을 이용하여 형광막 제조공정을 보다 단순화시켜서 형광체의 손실 및 폐액 처리 문제를 해결하는 것을 연구 목적으로 하였다.

2. 실험

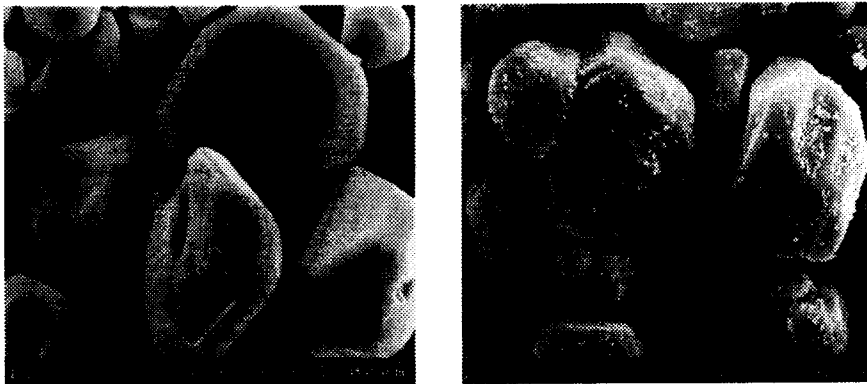
2-1. 시 료

현재 일본에서 수입되어 사용되고 있는 오실로스코프용 형광체(P-31, Nichia)와 본 실험에서 개발, 사용한 형광체(New : POG 1011)의 특성을 table 1에 나타내었다.

Table 1. Comparative phosphor properties of new and P-31

Items		P-31	New(POG 1011)
Emission Color		Green	Green
Body Color		Yellowish Green	Yellowish Green
Chemical Composition		ZnS:Cu, Ag, Al	ZnS:Cu, Ag, Al
Specific Gravity		4.1	4.1
Hydrous Content		<0.05	<0.05
Color Coordinates	x	0.271	0.273
	y	0.580	0.583
Brightness(%)		100.0	99.5
Particle Size(μm)		6.866	6.708

오실로스코프용 형광체는 모노크롬 CRT(Cathode Ray Tube)에 사용되는 형광체^{3~4)}와 비교하여 beam-deflection sensitivity, linearity, high frequency response 등의 특성이 요구되어지며, 사람의 눈에 가장 응답이 빠른 green 형광체를 사용한다. 기존에 사용되었던 수입산 형광체와 새롭게 개발된 형광체의 특성을 비교하면 구성 성분, 색좌표, 휘도, 입자 크기 등에서 거의 유사함을 알 수 있다. 새롭게 개발된 형광체의 입자 형태를 SEM 촬영을 통해 Fig. 1에 나타내었다.



(a) No silica surface treatment

(b) Silica surface treatment

Fig. 1. SEM images of new phosphor for oscilloscope.

Fig. 1의 (b)는 형광체 표면에 200~300nm의 실리카 입자를 표면 처리한 형광체 사진이다. 실리카 표면 처리의 목적은 소성 후의 유리 패널에 대한 형광체의 부착력을 증가시키기 위함이다. 그러나 본 실험에서는 실리카로 표면 처리를 하지 않은 fig. 1의 (a) 형광체를 사용하였다. 그 이유는 실리카로 표면 처리된 형광체는 바인더와의 접착성이 우수하여 형광막 형성 후, 바인더의 소성이 충분히 이루어지지 않기 때문이다.

스크린 인쇄법을 이용하여 형광막을 제조하기 위해서는 형광체가 분말상태이므로 유동성을 부여해줄 바인더가 필요하다. 본 실험에서는 열분해 온도가 낮은 아크릴계 수지 5종류와 인쇄적성에 따라 고비점 용제인 α -terpineol을 혼합하여 바인더로 사용하였다. 5종류의 아크릴계 수지에 대한 특성을 Table 2에 나타내었다. 그리고 첨가제로는 바인더에 형광체 분말이 잘 분산되도록 도와주는 역할을 하는 용제형 분산제인 BYK사의 disperbyk-168을 사용하였다.

Table 2. Comparative properties of acryl resins

Items	AA1919	M5001	M6701	M6003	M6664
Composition	MMA	EMA	STM n-BMA	n-BMA	n-BMA i-BMA
Molecular weight (Mw)	50,000- 100,000	300,000- 400,000	180,000- 280,000	250,000 -350,000	150,000- 250,000
Tg temperature(°C)	80.0	75.4	34.3	27.4	54.5
Viscosity (mpa · s)	2400	400 (20% toluene)	367 (30% toluene)	120 (20% toluene)	160 (30% toluene)
Solid(N.V, %)	50	15	15	15	15

Table 2에서 MMA는 methylmethacrylate이고, EMA는 ethylmethacrylate, STM은 styrene, n-BMA는 n-butylmethacrylate, i-BMA는 isobutylmethacrylate을 말한다.

2-2. 형광체 페이스트 제조 및 실험 방법

형광체 페이스트를 제조하기 위해서 아크릴 수지와 형광체, 용제(terpineol), 그리고 첨가제의 혼합비는 Table 3과 같다.

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

No.	Binder	Phosphor	Additive
(1)	AA1919+terpineol(3:7)	New Phosphor	Dispersing agent
(2)	M5001		
(3)	M6701		
(4)	M6003		
(5)	M6664		
wt%	20	80	1 phr

형광체 페이스트의 제조 방법은 먼저 저온 소성형인 5종류의 아크릴 수지 단독, 또는 용제(terpineol)와 혼합한 바인더에 분산제(BYK-168)를 넣고, 고속 교반기(dispermat CV)를 이용하여 1000rpm으로 30min동안 교반하였다. 그 후, 교반된 용액에 형광체를 1/2씩 2회에 걸쳐 투입하여 2000rpm에서 30분 동안 교반, 분산시킴으로써 페이스트를 완성하였다. 제조된 형광체 페이스트를 325메쉬의 SUS 망사로 제판된 스크린 판을 이용하여 유리 패널 위에 스크린 인쇄하였다. 인쇄 후, 100°C에서 10min간 건조, 450°C에서 10min간 소성 시킴으로써 형광막을 완성하였다. 종래의 오실로스코프 형광막 제조방법

인 CRT 침전법과 본 실험에서의 스크린 인쇄 공정을 Fig. 2에 비교하여 나타내었다.

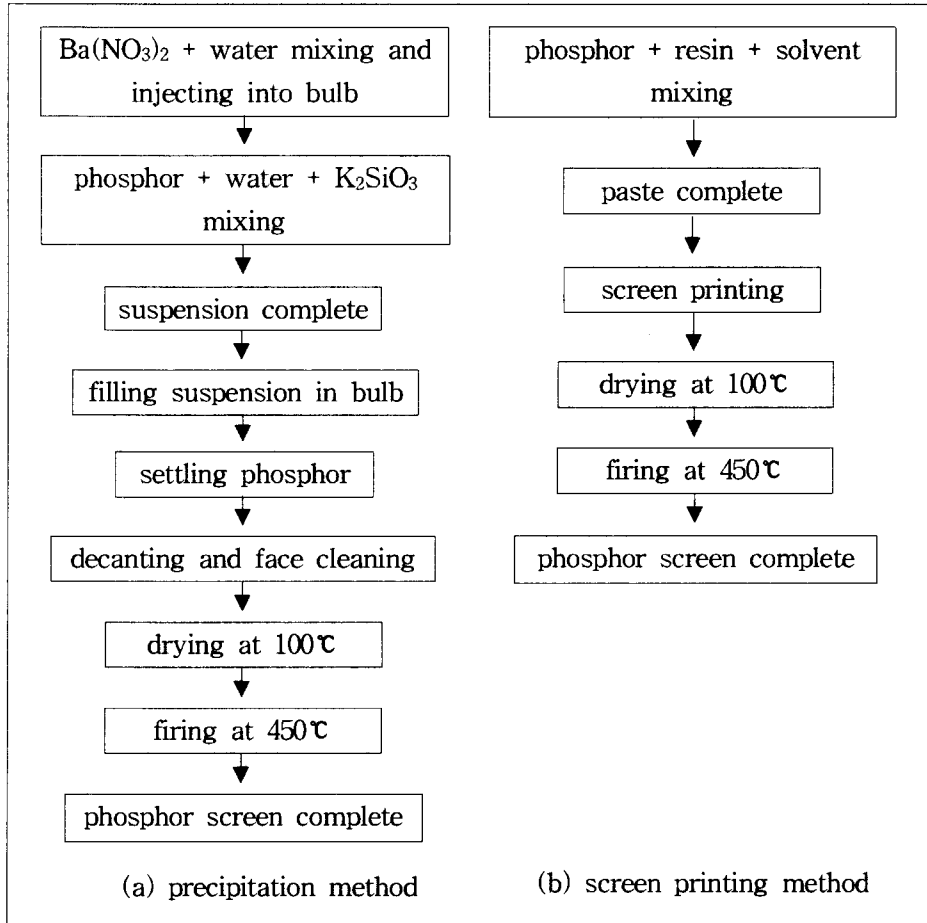


Fig. 2. Comparative process of phosphor screen formation for oscilloscope.

2-3. 측정 및 분석

형광체 페이스트를 제조할 때 사용한 아크릴 수지의 소성(열분해)특성을 알아보기 위해 TGA-7(Perkin-Elmer company, USA)을 사용하였다. 측정온도는 50℃에서 700℃까지 10℃/min로 고순도 공기(Air)상태에서 측정하였다. 그리고 제조되어진 5종류의 형광체 페이스트의 점도를 DV-1 + Viscometer(Brookfield, USA)를 통해 측정하였다. 측정 조건은 S15 spindle을 이용하여 22℃, 12rpm에서 측정하였고, 이때의 torque 값은 92%였다. 바인더에 대한 형광체 분말의 분산성을 평가하기 위해 KS M2141(도료의 연화도 시험 방법)에 준하여 grindometer(BYK Gardner, Germany)를 사용하여 측정하였고, 소

성 후, 형광체 입자의 충전 상태 및 유기바인더의 잔류정도를 확인하기 위해서 인쇄된 형광막을 450℃에서 10분간 소성한 후에 SEM(S-2400, Hitachi, Japan)으로 관찰하였다. 그리고 완성되어진 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

형광막 형성을 위해 스크린 인쇄법을 이용하기 위해서는 형광체가 분말 상태이므로 유동성을 부여해 줄 바인더가 필요하다. 현재 스크린 인쇄법을 이용하여 형광막을 형성할 때, 형광체 페이스트용 바인더로서 가장 널리 사용되는 수지는 에칠셀룰로오스계이다. 이 수지는 적절한 예사성을 가지고 있어 인쇄적성 및 인쇄 후, 판분리성이 우수하고, 잔탄(tar)이 거의 남지 않는다는 장점을 가지고 있다. 그러나 소성 온도가 약 450℃로 고온 소성이 필요하므로 열에너지 소비량 및 형광체가 고온으로 인해서 열화될 가능성이 있다는 단점을 가지고 있다.

또한, 바인더 수지가 소성 후에도 형광막에 잔류하게 되면 발광 휘도 및 패널 수명에 악영향을 미치게 되어 결국 패널의 신뢰성이 떨어지게 된다. 따라서 형광체 페이스트용 바인더 수지로서 인쇄적성이 우수하고, 저온 소성 후에도 수지 잔류량이 없는 저온 소성형 아크릴 수지 개발이 활발하게 이루어지고 있다.⁵⁾

본 실험에서 사용한 5종류의 아크릴계 바인더 수지의 열분해 특성을 Fig. 3에 나타내었다.

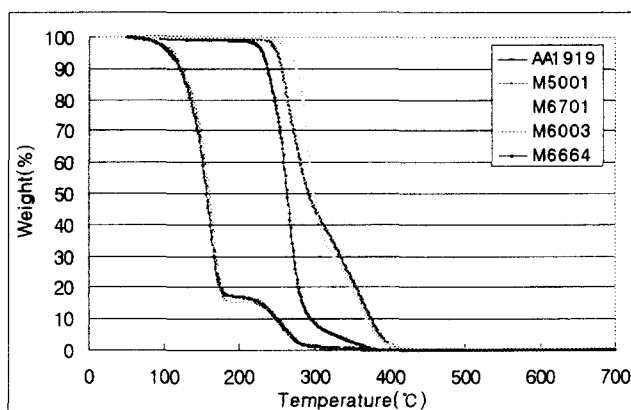


Fig. 3. TGA results of firing properties of acryl resins.

Fig. 3에서 5종류의 아크릴 수지 모두 400℃ 이상에서 잔류량이 0%임을 알 수 있다.

특히 M6003과 M6664는 100℃ 근처에서 1차 열분해가 시작되어, 약 320℃에서는 수지 잔류량이 거의 없음을 알 수 있다. 이 그래프를 통해 5종류의 아크릴 수지 모두 기존의 에칠셀룰로오스계 수지보다 낮은 열분해 온도를 가진다는 점에서 형광체용 바인더로서 사용 가능함을 알 수 있다.

3-2. 형광체 페이스트의 점도 및 분산성

형광체 페이스트의 점도 및 분산성은 스크린 인쇄시 인쇄 적성 및 페이스트의 저장 안정성, 인쇄 후 형광막의 퍼짐성, 두께, 균일성 등에 많은 영향을 미치고, 나아가 형광막의 발광 휘도, 패널의 focus 및 신뢰성에도 영향을 미친다.

제조되어진 형광체 페이스트를 22℃, 12rpm에서 점도를 측정하였고, 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다.

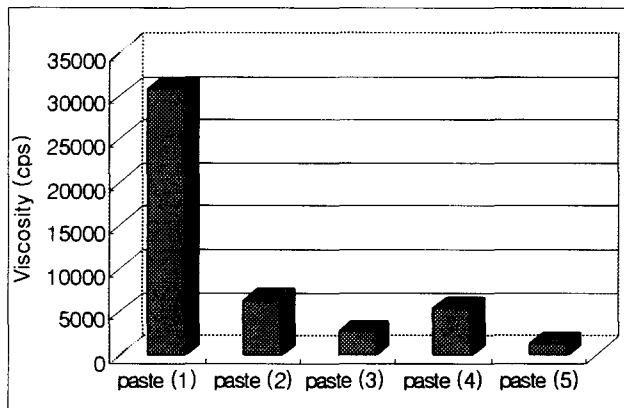


Fig. 4. Viscosity results of phosphor pastes at 12rpm, 22℃.

Fig. 4를 보면 바인더 수지로 AA1919를 사용한 paste(1)이 가장 높은 점도값을 가지고, M6664를 사용한 paste(5)가 가장 낮은 점도값을 가진다. 이것은 수지 자체의 점도에 의한 결과로, paste(1)의 경우엔 인쇄 후 퍼짐 현상이 거의 없고, 1일 저장시 형광체의 침전현상이 일어나지 않아 저장 안정성이 우수하였지만, 인쇄시 높은 점도로 인해 많은 인압이 필요했다. 반면, paste(5)의 경우, 인쇄 후 퍼짐 현상이 심했고, 페이스트를 제조한 후, 3시간 뒤에 형광체의 침전 현상이 발생하여 저장안정성이 나쁨을 알 수 있었다.

형광체 페이스트의 분산성에 대한 결과를 연화도 측정을 통해 Fig. 5에 나타내었다.

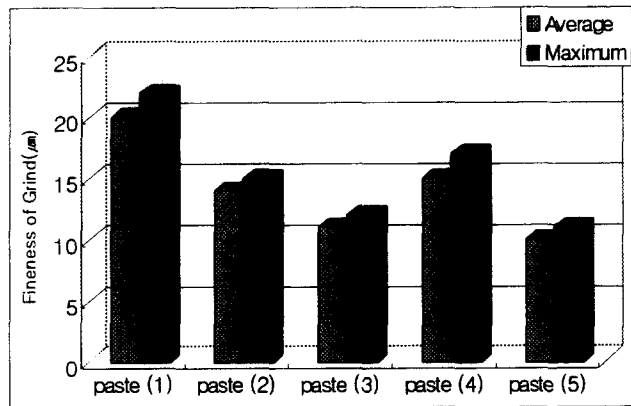


Fig. 5. Fineness of grind results of phosphor pastes.

연화도 측정 결과, 거치른 입자가 적고, 입자가 작을수록 형광체의 분산이 잘 된 페이스트라고 할 수 있다. 이것은 형광체의 분산 상태가 불량하면 형광체끼리의 응집현상으로 인해 1차 입자보다 더 큰 2차, 3차 입자가 존재하기 때문이다. Fig. 5의 그래프를 보면, 바인더 수지로 AA1919를 사용한 paste(1)의 경우, 분산 상태가 가장 불량하고, M6664를 사용한 paste(5)의 경우가 가장 양호함을 알 수 있다. 이것은 페이스트의 점도와 상반되는 결과로, 낮은 점도에 비해 높은 점도를 가지는 바인더에 기계적으로 형광체 분말을 분산시키는 것이 더 어렵다는 것을 알 수 있다. 하지만 바인더 수지로 M5001을 사용한 paste(2)의 경우 M6003을 사용한 paste(4)보다 더 높은 점도를 가지지만, 분산에서는 더 양호함을 알 수 있다.

3-3. 소성 후 형광막의 SEM 촬영 결과

소성 후 형광막에 유기 바인더가 잔류하게 되면 형광체의 발광 특성 및 패널의 수명에 악영향을 주므로 소성 후에는 형광막에 잔류 바인더가 없어야 한다.

본 실험에서는 소성 후, 형광막에 잔류 바인더의 유무를 관찰하기 위해 제조되어진 형광체 페이스트를 이용하여 스크린 인쇄를 통해 형성한 형광막을 100℃에서 10분간 건조 후, 450℃에서 10분간 소성한 후 SEM 촬영하였다. 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다.

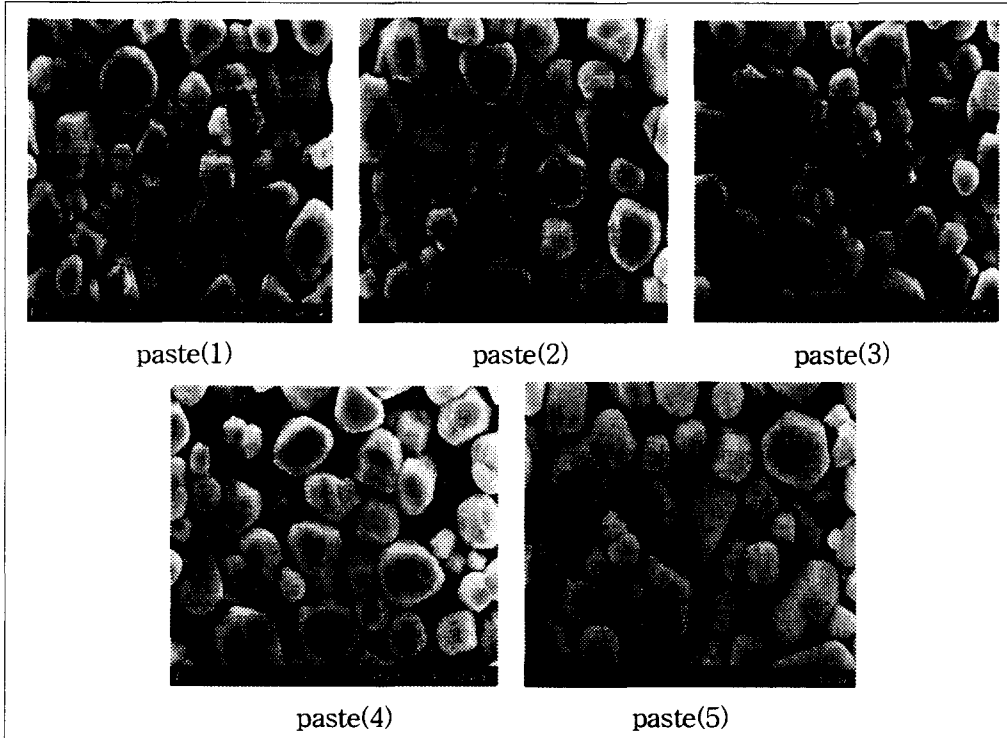


Fig. 6. SEM results of phosphor screens after firing at 450°C.

Fig. 6을 보면, 서로 다른 5종류의 형광막 모두 450°C에서 10분간 소성 후 잔류 바인더 성분이 전혀 없음을 확인할 수 있다. 즉, 본 실험에서 사용한 5종류의 저온 소성형 아크릴 수지 모두 형광막 형성 후에도 소성 특성이 우수함을 알 수 있다.

3-4. 오실로스코프 패널의 발광 휘도

제조되어진 형광체 페이스트를 이용하여 스크린 인쇄를 통해 형성한 형광막과 기존의 CRT 침전법을 통해 형성한 형광막의 패널에 대한 발광 휘도 결과를 fig. 7에 비교하여 나타내었다. Fig. 7을 보면, 본 실험에서 제조되어진 패널의 발광 휘도는 기존의 것과 비교하여 약 70% 정도 재현됨을 알 수 있다. 이것은 형성되어진 형광막의 두께차이에 의한 결과로 보인다. 보통 오실로스코프 패널에서 형광막의 두께는 형광체가 4~5개정도 겹쳐진 28~34 μm 정도여야 하는데 본 실험에서 제조된 형광막의 두께는 20~25 μm 이었다.

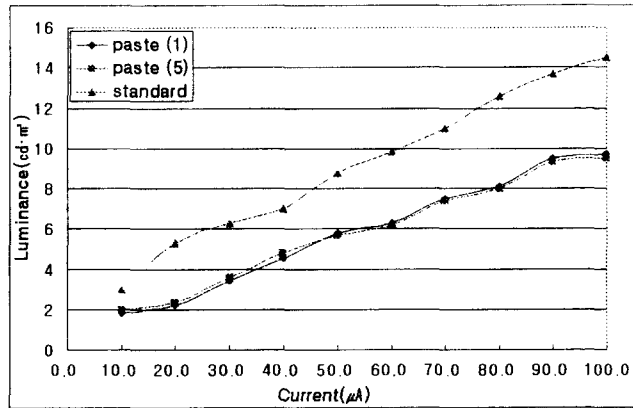


Fig. 7. Luminance plotted against cathode current for oscilloscope panels.

4. 결 론

스크린 인쇄법을 이용하여 오실로스코프용 형광막 형성에 대해서 검토해 본 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) Oscilloscope용 green 형광체를 국산화시킬 수 있었다.
- 2) 저온 소성형 아크릴계 수지의 TGA 결과 5종류의 바인더 수지 모두 400℃ 이하에서 수지 성분이 모두 소성됨을 알 수 있었다.
- 3) 형광체 페이스트의 연화도 측정 결과, 분산성은 M6664 > M6701 > M5001 > M6003 > AA1919 순으로 양호함을 알 수 있었다.
- 4) 450℃에서 소성한 후의 SEM 결과로부터 5종류의 형광막 모두 잔류 바인더 성분이 없음을 확인할 수 있었다.
- 5) 완성되어진 oscilloscope 패널의 발광 휘도는 기존의 것과 비교하여 70%정도 재현됨을 알 수 있었다.

이상의 결론으로부터 오실로스코프용 형광막 형성 방법으로 기존의 CRT 침전법이 아닌 스크린 인쇄법을 통해, 제조공정을 단축시키고, 재료를 절감하며, 폐액 문제가 해결됨으로써 작업환경이 개선될 수 있음을 확인하였다. 형광체 페이스트의 물성과 형광막의 두께를 조절함으로써 기존의 발광 휘도와 유사한 특성을 얻을 수 있도록 차후 검토할 예정이다.

참 고 문 헌

- 1) D. W. Johnson, Jr., "Innovation in Ceramic Power Preparation", Advance in Ceramics Vol.[21], The American Ceramic Society Inc., Ohio, pp. 3~19 (1987).
- 2) Hiroshi FUTAMURA, 第40卷第1號日本印刷學會誌, pp. 10~16 (2003).
- 3) 電子技術, 27, 5, 12 (1985).
- 4) Y. Kenzi and U. Tsutomu, 11, 13, 31 (1987).
- 5) Y. B. Kim, M. Y. Lee, J. H. Woo, S. Y. Nam, S. N. Lee, M. J. Moon, "The Rheology Properties of New Phosphor Paste for Video Phone Tube", Journal of The Korean Printing Society, 21, 73 (2003).