

Video Phone Tube用 형광막의 제조에 관한 연구

우 진 호

부경대학교 공과대학 화상정보공학부

A Study on Manufacture of Phosphor Screen for Video Phone Tube

Jin-Ho Woo

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

Abstract

The video phone tube (VPT) of monochrome CRT have utilized home door phone, fish-finder and the rear watch monitors. Phosphor screen formation is made by electrodeposition spin coating and thermal transfer methods etc.

Recently, thermal transfer method was developed, as a novel method, to form the phosphor surface for monochrom VPT. This method have advantages of simple process, automatization, clean environment, saving raw material and saving running-cost.

In this study, it was developed new phosphor of VPT, and tested about phosphor paste properties. An experimental studies of VPT as a new phosphor property and improved VPT's manufacturing process shortening and brightness.

As thermal transper method is a paste processing, it is important that rheology of phosphor effects on the formation of phosphor screen. Hence this paper was studied rheology properties of phosphor paste and the formation of phosphor screen had looked most suitable condition.

Experimented thermal separation properties of low calcination temperature resin and the result analyzed comparison by TGA. Also, examined calcination properties to reduce remaining binder of phosphor.

1. 서 론

영상 표시 디바이스로서 단색 평면 CRT 모니터는 door phone 모니터, 어군 탐지 모니터, 자동차용 후방 감시 모니터 등에 적용되고 있다.

VPT 형광막 형성 방법은 주로 전착법(electrodeposition), 스핀 코팅법(spin coating), 직접 인쇄법(direct printing), 열 전사법(thermal-transfer method) 등이 이용되고 있다.¹⁾

이러한 방법들의 단점을 보완해 주는 열 전사법은 다른 제조 방식보다 공정이 간단하고 수작업으로 형광체를 제거하는 불필요한 공정이 없다. 따라서 수율이 높고, 인건비가 절약되며, IPA와 같은 유기 용제를 사용하지 않기 때문에 화재의 위험성이 없다는 것 등의 장점을 가지고 있다. 또한 전사 방식은 열과 압력을 동시에 가해서 전사시키기 때문에 균일한 형광막을 얻을 수 있다. 형광체 paste를 제조하여 필름에 인쇄한 뒤, ITO 인쇄, 접착제 인쇄 후 열 전사와 필름 박리의 공정을 통해 형광막을 형성한다. 하지만, 기존의 열 전사법은 공정이 복잡하고, 이형제 필름 사용으로 인해 제조 단가가 비싸고, 또한 형광체 및 ITO paste는 전량이 수입에 의존하고 있기 때문에 형광막의 제조 단가가 비싸지므로 전체 panel 제조비가 높게 된다. 따라서 이러한 문제점을 개선하기 위해서 형광체 및 ITO paste의 국산화, 이형제 필름을 사용하지 않은 새로운 단색 형광막 제조 기술 개발이 절실히 요구되고 있다.

본 연구에서는 형광체, ITO paste, 새로운 형광막 제조 기술 개발을 연구 목적으로 하였다.

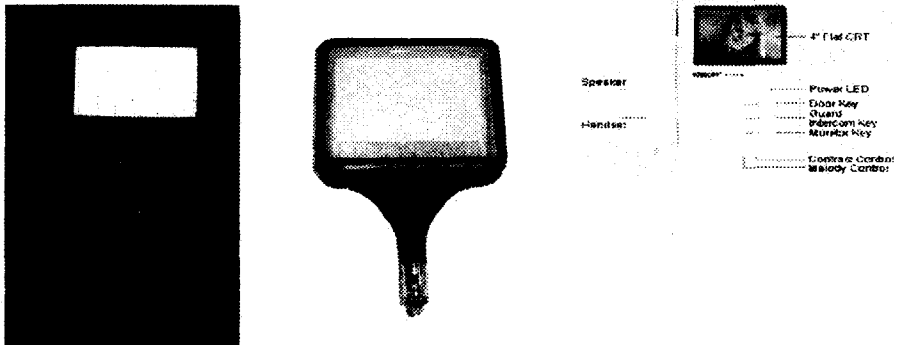


Fig. 1. VPT application..

2. 실 험

2-1. 시 료

2-1-1. VPT용 형광체

형광체의 구성 성분은 $Y_2O_2S : Tb, Sm, Pr$ 이 주성분인 Y_2O_2S 은 큐빗 결정체를 이루고, 발광 센터 역할을 하며, Tb, Sm, Pr은 부활성제로써 소량 첨가하여 휘도와 컬러를 결정한다. 형광체의 표면 처리는 20~30nm 크기의 실리카(SiO_2)로 하였으며, 표면 처리의 목적은 형광막 소성 후에 형광체와 유리 panel의 부착력을 높여 형광막의 발광 휘도를 높이는 데 있다. phosphor I 은 형광체 표면에 실리카 표면 처리를 하지 않은 것을 말하고, phosphor II는 실리카 표면 처리를 한 형광체를 말한다.^{2~4)}

2-1-2. 저온 소성형 수지 및 열 전사용 수지

본 연구에서 사용하는 형광막 제조법은 폴리에스테르 필름 위에 스크린인쇄법을 이용하여 형광체 paste 및 ITO paste를 인쇄한 후에 이것을 screen panel 위에 열과 압력을 가하여 전사시켜서 형광막을 형성시키는 방법이다. 따라서 분말인 형광체를 paste화 시켜야 하기에 바인더가 필요하다. 본 연구에서는 최적의 유동성과 소성 특성을 가진 바인더 수지의 개발을 위해 바인더 수지로서 5종류의 저온 소성형 아크릴 수지로 paste를 제조하였고, 인쇄 적성 및 작업 적성을 위해서 고비점 용제인 terpeneol을 혼합하여 점도를 조정하였다. 5종류의 아크릴 수지에 대한 특성은 table 1에 나타내었다.

2-1-3. 용제(solvent)

아크릴계 수지의 희석제로서 용제 및 형광막의 접착성 및 paste의 물성을 향상시키기 위한 첨가제 등을 혼합한 후에 여기에 VPT용 형광체를 혼합하여 VPT 형광체 paste를 제조하였다. 형광체 paste를 제조하는데 사용한 용제의 분자식 및 특성을 fig. 2, 3에 나타냈다.

특히 스크린인쇄 작업 시 판상의 판 마름(plate dry)를 고려하여 고비점 용제인 terpeneol을 사용하였다.

Table 1. Property of low calcination temperature resin

Items	AA3003	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(℃)	80.0	75.4	34.3	27.4	54.5
viscosity (mpa · s)	17,000	11,000	520	1,250	230
base solvent	terpineol	ethyl carbitol	butyl carbitol	butyl carbitol acetate	butyl carbitol
solid(N.V, %)	50	15	15	15	15

- MMA : methylmethacrylate
- EMA : ethylmethacrylate
- STM : styrene
- n-BMA : n-butylmethacrylate
- i-BMA : isobutylmethacrylate
- ethyl carbitol : diethylene glycol monoethyl ether
- butyl carbitol : diethylene glycol monobutyl ether
- butyl carbitol acetate : diethylene glycol monobutyl ether acetate

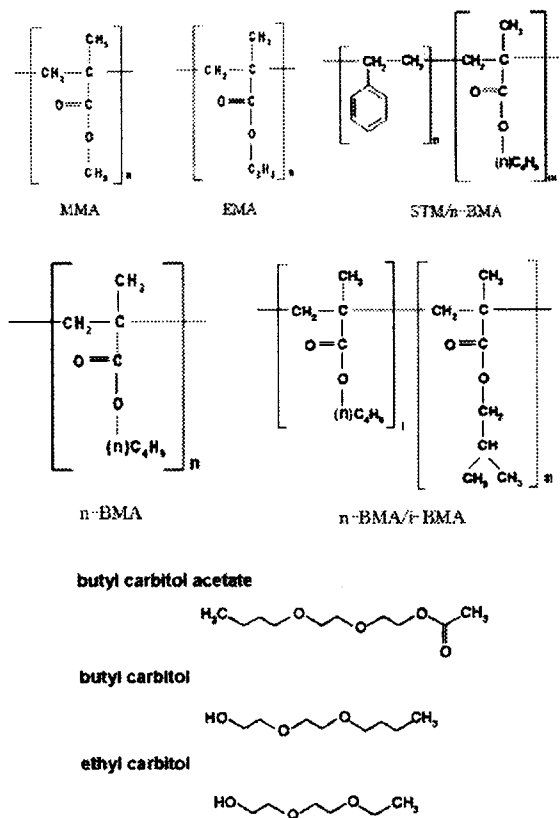
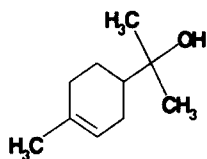


Fig. 2. Structural formula of resin and base solvent.

α-terpineol



molecular weigh (M)	154.25g/mol
melting point (M.P)	31 ~ 34 °C
bubble point (B.P)	215 ~ 225 °C
poison class	(CH) 4

※(CH) 4 : Substances and products that must be considered harmful.

Fig. 3. Chemical structure and physical property of solvent.

2-1-4. 열 전사용 수지

종전의 작업에서 ITO paste를 스크린인쇄한 후 다음 공정으로 접착제를 스크린인쇄하던 방식을 개선하기 위하여, ITO paste 제조시 사용되는 바인더를 스크린인쇄 하기 위해 paste에 인쇄 적성을 부여하며, 형광막을 panel에 열 전사 시키기 위해 열 접착성을 부여할 수 있어야 한다.

본 연구에서는 이러한 두 가지 특성을 모두 갖춘 SK-UCB사의 아크릴계 수지인 AA3003을 사용하였다. AA3003 수지 점도는 17,000cps, 50rpm, 22℃, 85.5%를 사용하였다.

2-1-5. 첨가제 (additives)

첨가제로는 분말 상태인 형광체가 바인더에 잘 분산되도록 용제형 분산제(BYK-168)와 스크린인쇄 시 표면의 평활도 및 작업성을 고려하여 무용제형 레벨링제(BYK-361)를 첨가하였다. Table 2에서는 첨가제의 주요 특성을 나타내었다.

가) 분산제

- BYK-168 : 유용성 습윤 분산제로서, 그 주요 성분은 안료 친화 그룹을 가진 고분자량의 블록 공중합체 용액을 주요 성분으로 하고 있다.

나) 레벨링제

- BYK-361 : 유용성 도료 및 분체 도료용 아크릴계 레벨링 첨가제로서, 그 주요 성분은 폴리아크릴레이트 공중합체 용액이다.

Table 2. Property of chemical additives

	application	density (20℃)	solid contents(%)	flash point	solvents
BYK-361	leveling	1.03	≥98	>110	
BYK-168	dispersing	1.11	30	99	dicarboxylic acid ester

2-2. 실험방법

2-2-1. 형광체 paste와 ITO paste의 조합

Table 3은 형광체 표면에 발광 휘도 개선 및 유리 표면의 접착력을 높이기 위한 실리카 처리를 한 phosphor II이고, 첨가제로써 형광체 및 바인더의 100 중량 %를 기준으로 하여 1% 중량의 분산제를 첨가한 조합비이다.

형광막을 스크린인쇄법으로 형성시키기 때문에 paste의 유동 특성이 중요하다. 즉 형광

체 paste의 유동 특성에 따라서 형성되는 형광막의 두께, 형광막의 표면 평활성 이 크게 차이가 있기 때문에 형광체 paste의 레올로지 특성은 중요한 데이터 부분이다.

Table 3. Phosphor & ITO paste formulation

No.	binder	phosphor	additive
paste(1)	AA3003+ terpineol(8:2)	new phosphor II	dispersing agent
paste(2)	M5001		
paste(3)	M6701		
paste(4)	M6003		
paste(5)	M6664		
wt%	20	80	1 phr
	binder	ITO	additive
	AA3003+ terpineol(7:3)	ITO solution	leveling agent
	80	20	2 phr

2-2-2. 형광체 paste 제조 방법

Fig. 4에 형광체 paste의 제조 방법을 나타냈다. 먼저 저온 소성형 아크릴 수지 단독 또는 희석제인 terpineol과 혼합한 바인더에 분산제(BYK-168)를 넣고, 고속 교반기(Dispermat CV, Germany)를 이용하여 1,000rpm으로 20분간 교반한다. 그 후, 형광체를 1/2씩 나누어서 첨가한 뒤, 2,000rpm으로 40분간 교반, three roll mill을 이용하여 5~6회 연육함으로써 형광체 paste(phosphor : binder = 8 : 2)를 완성하였다.

2-2-3. ITO paste 제조

Fig. 5에 ITO paste의 제조 방법을 나타냈다. 먼저 열전사용 아크릴 수지와 희석제인 terpineol을 7대3의 비율로 혼합한 바인더에 레벨링제(BYK-361)를 넣고, 고속 교반기(Dispermat CV, Germany)를 이용하여 1,000rpm으로 30분간 교반 후 ITO sol을 첨가한 뒤, 다시 같은 속도로 30분간 교반함으로써 ITO paste(ITO sol : binder=2:8)를 완성하였다.

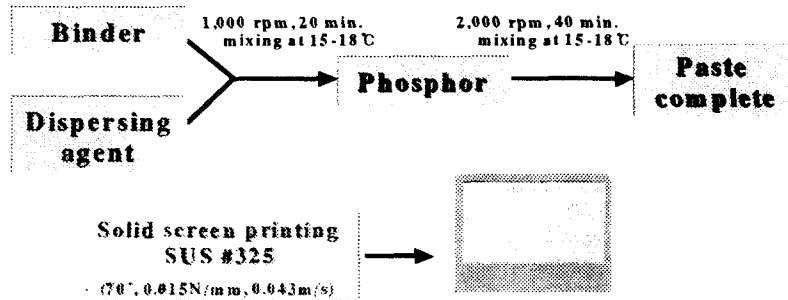


Fig. 4. Phosphor's paste manufacturing process.

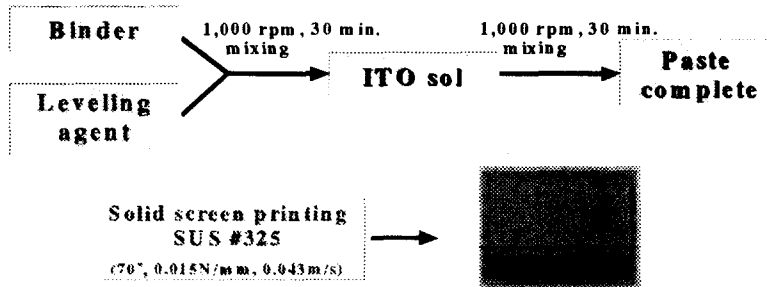


Fig. 5. Manufacturing process of ITO paste.

2-2-4. 열전사법에 의한 형광막 형성

SUS 망사로 제판된 스크린 판을 이용하여 반자동 스크린인쇄기 BS-450HT((주)반도산업)를 이용하여 먼저 미리 준비된 형광체 paste를 폴리에스테르 필름에 스크린인쇄 방식으로 인쇄를 한다. 인쇄된 형광체 paste를 열풍 건조기(Jisico)를 이용하여 130℃에서 20분간 열풍 건조시킨 후 다시 형광체 층 윗부분에 ITO paste를 스크린인쇄 방식으로 ITO층을 형성시킨다. ITO 스크린인쇄를 마친 후 열풍 건조를 한 후 형광막 필름을 완성한다.

열풍으로 전처리를 마친 screen panel 부에 완성된 형광막 형성 필름을 올려놓고, 열전사기의 히팅 롤러를 100℃~150℃의 고열로 screen panel과 필름을 밀착시켜 열전사를 한다. 이때 히팅 롤러의 전사 압력은 4~5 kgf/cm²이며, 전사 시간은 15~20초이다.

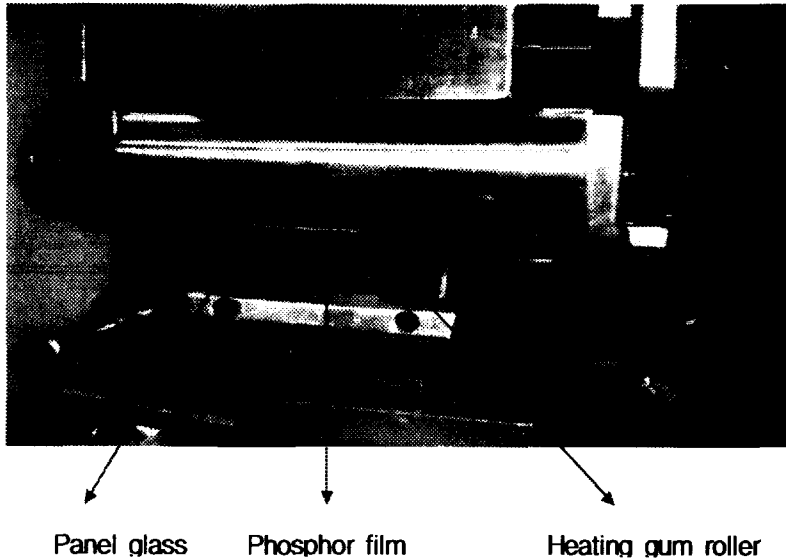


Fig. 6. VPT phosphor screen manufacture process by thermal-transfer roll machine (side image).

3. 결과 및 고찰

3-1. VPT용 형광체의 합성

본 연구에서는 환경 친화적이고, 변색될 우려가 없으며 발광 휘도가 우수한 백색 형광체를 새로이 개발하게 되었다. 형광체의 구성 성분은 $Y_2O_2S : Tb, Sm, Pr$ 이 주성분인 Y_2O_2S 은 큐빗 결정체를 이루고, 발광 센터 역할을 하며, Tb, Sm, Pr은 부활성체로써 소량 첨가하여 휘도와 컬러를 결정한다. 형광체의 표면 처리는 20~30nm 크기의 실리카 (SiO_2)로 하였으며, 표면 처리의 목적은 형광막 소성 후에 형광체와 유리 panel의 부착력을 높여 형광막의 발광 휘도를 높이는데 있다.

Table 4에 이러한 새로운 형광체와 기존에 사용 중인 일본산 형광체의 특성을 비교하여 나타내었다. 새롭게 합성된 형광체의 비중, 색좌표, 휘도, 입자 크기 등은 기존에 사용되고 있는 일본산 형광체와 거의 유사한 특성을 보이고 있다. 형광체의 형태와 입자 크기 및 형광체 표면의 SEM 사진은 fig. 7에 나타내었다. 일반적으로 동일한 크기의 입도를 가진 형광체를 사용할 경우에는 입도 분포가 퍼져 있는 형광체에 비해서 휘도가 저하된다는 것이 잘 알려져 있고, 이것은 형광면의 packing성에 기인하는 것이다. 따라서 table 4에서와 같이 본 연구에서 개발된 형광체도 적절한 입도 분포를 가지고 있어 일본산 형광체와 같은 휘도를 나타내고 있음을 알 수 있었다.

여기서 phosphor I 은 형광체 표면에 실리카 표면 처리를 하지 않은 것을 말하고, phosphor II 는 실리카 표면 처리를 한 형광체를 말한다.

Table 4. Comparison property of VPT New phosphor and Japan phosphor

Items		new phosphor I	new phosphor II	Japan phosphor
emission color		White	White	White
body color		White	White	White
specific gravity		5.0	5.0	5.0
hydrous content		<0.05	<0.05	<0.05
color coordinates	x	0.272	0.271	0.271
	y	0.359	0.359	0.357
brightness(%)		100	99.0	100
particle Size(μm)		5.06	4.87	4.81



(a) phosphor I

(b) phosphor II

Fig. 7. The SEM image of new phosphor I, II.

3-2. 아크릴 수지 바인더의 열분해 특성

형광막 형성을 위해 스크린인쇄법을 이용하기 위해서는 형광체가 분말 상태이므로 유동성을 부여해 줄 바인더가 필요하다. 현재 스크린인쇄법을 이용하여 형광막을 형성할 때, 형광체 paste용 바인더로서 가장 널리 사용되는 수지는 에칠셀룰로오스계이다. 이 수

지는 적절한 예사성을 가지고 있어 인쇄 적성 및 인쇄 후, 판 분리성이 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 열화되는 가능성이 있다는 단점을 가지고 있다. 또한, 바인더 수지가 소성 후에도 형광막에 잔류하게 되면 발광 휘도 및 panel 수명에 악영향을 미치게 되어 결국 panel의 신뢰성이 떨어지게 된다. 따라서 형광체 paste용 바인더 수지로서 인쇄 적성이 우수하고, 저온 소성 후에도 수지 잔류량이 없는 저온 소성형 아크릴 수지 개발이 활발하게 이루어지고 있다. 본 연구에서 사용한 저온 소성형 아크릴 수지 5종류의 열분해 특성을 fig. 8에 나타내었다.

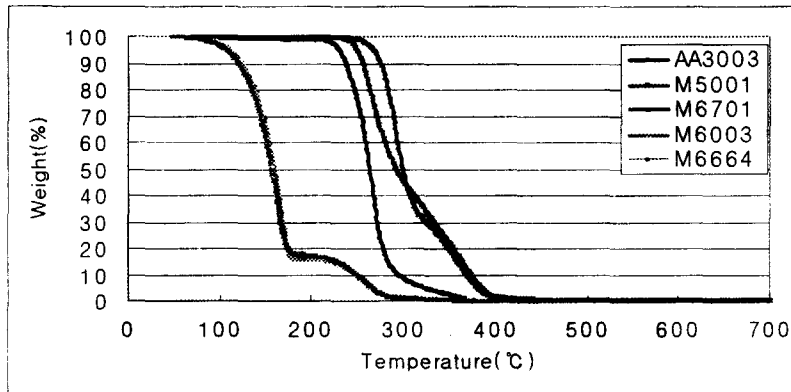


Fig. 8. The TGA results of acryl resins.

Fig. 8에서 알 수 있듯이 M6003과 M6664는 100℃에서 1차 열분해가 일어나고, 180℃에서 2차 열분해가 발생되며 약 300℃에서는 수지가 모두 소성됨을 알 수 있었다. 그리고 AA3003은 380℃에서 수지 잔존물이 거의 없는 상태가 되고, M6701과 M5001은 약 400℃에서 전체가 열분해 됨을 알 수 있었다.

5종류의 아크릴 수지 모두 약 400℃이상에서 수지 잔류량이 0%임을 알 수 있었다. 이 그래프를 통해 5종류의 아크릴 수지 모두 기존의 에칠셀룰로오스계 수지(450℃)보다 낮은 열분해 온도를 가진다는 점에서 형광체용 바인더로서 사용 가능함을 알 수 있었다.

3-3. 형광막 패턴의 재현성

Fig. 9에서는 제조된 형광체 paste를 이용하여 스크린인쇄 후 형성된 형광막의 형태 유지성 및 퍼짐 특성을 파악하기 위해 광학 현미경으로 형광막의 모서리 부분과 축선을 50배율 촬영을 통하여 검토하였다.

Fig. 9의 결과에서 인쇄 후 형광막의 형태 유지성을 통해 형광체 paste의 인쇄 적성을

파악할 수 있었다. AA3003을 사용한 형광체 paste의 경우, 형광막 형성 후에 형태 유지성이 가장 우수하였다. AA3003과 M5001에서는 SUS 망사의 오프닝 흔적이 남지 않았지만 그 외 paste에서는 스크린인쇄시 SUS 망사의 오프닝 흔적이 남아 있음을 확인할 수 있었다.

그리고 M6664의 경우는 모서리 주변의 샤프니스가 가장 불량하였다. 이러한 결과로부터 AA3003을 사용한 형광체 paste의 경우가 VPT용 형광막을 얻기에 가장 우수한 인쇄적성을 가지고 있음을 알 수 있었다.

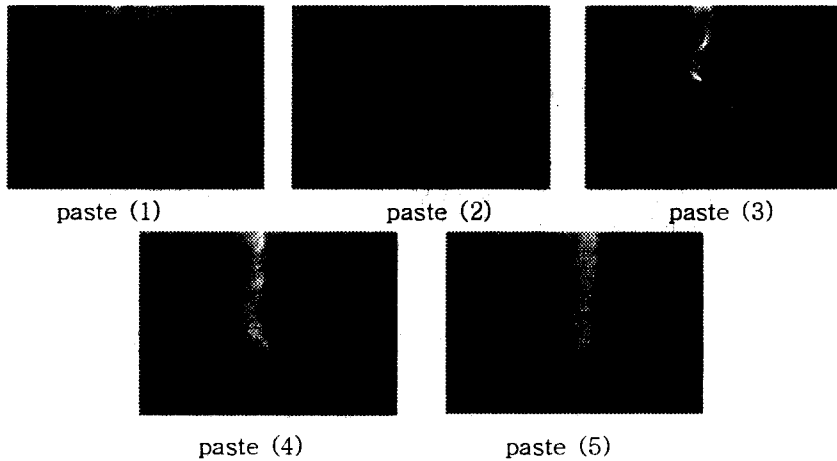


Fig. 9. The optical microphotographs of the edge lines of phosphor screens.

3-4. 형광체 paste의 래올로지 특성

Fig. 10은 6.28 s^{-1} (1 Hz)의 각 주파수에 따른 저장 탄성율의 응력 의존성을 나타내고 있다. 일반적으로 응집된 현탁액의 저장 탄성율과 손실 탄성율은 매우 낮은 응력에서는 일정하고 높은 응력에서는 급격히 감소하는 것을 나타낸다. 탄성율의 급격한 감소 부분은 내부 구조의 파괴 등과 관련되어진다. 그러나 시료의 저장 탄성율의 감소는 극소점을 지나면 응력의 증가로 인해 다시 증가한다. 형광체 paste는 큰 응력에서는 높은 탄성율을 나타낸다.

결과적으로 AA3003수지를 사용한 paste가 고응력에서의 저장 탄성율이 높아지는 일반적인 현탁액의 일반적인 거동으로 해석할 수 있으며, 그 부분이 스크린인쇄 후 패턴 재현성 및 샤프니스가 다른 바인더보다 우수하게 함을 알 수 있었다.^{5), 6)}

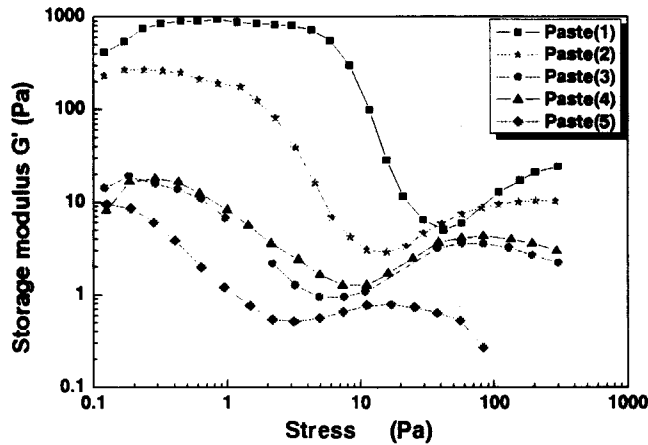


Fig. 10. Stress dependence of storage modulus at an angular frequency of 1Hz for phosphor II pastes.

3-5. SEM 촬영을 통한 형광막의 소성 특성

제조되어진 paste를 인쇄, 100℃에서 10분간 열풍 건조를 시키면서 스크린인쇄 적성을 위하여 사용된 용제 등을 소량 제거시킨 후, 450, 400, 350, 300℃에서 45분간 소성 후, 형성된 형광막을 SEM 촬영한 결과 fig 11과 같다. 그 결과, 각각의 온도에서 소성된 형광막 모두 잔류 바인더 성분이 없음을 알 수 있었다. 일반적으로 형광체 슬러리법이나 형광체 paste법을 이용하여 형광막을 형성시킬 때는 반드시 형광막에 포함된 바인더를 열분해시켜서 제거하여야 한다. 그렇지 않으면 발광 특성은 물론이고 panel의 수명에도 결정적인 영향을 미치게 되어 신뢰성을 확보할 수 없기 때문이다. 형광체 paste를 325메쉬 스테인레스 망사로 스크린인쇄하고, 100℃에서 10분간 건조시킨 후에 일반적으로 형광막의 소성 온도로 설정되고 있는 450℃에서 45분간 소성하고, 이것을 SEM으로 관찰하여 얻어진 결과를 나타냈다. 서로 다른 5종류의 바인더를 사용했지만 어느 것이나 소성 특성이 상당히 양호함을 나타내고 있었다. 또한 소성후의 형광막의 packing성도 상당히 우수함을 알 수 있었다.⁷⁾

3-6. 형광막의 발광 휘도 측정

Fig. 12를 보면 본 연구에서 AA3003을 사용하여 제조되어진 형광막의 발광 휘도는 일본 제품(J-S)보다는 다소 떨어지지만, 기존의 국내산 제품(KS:국내산 열전사법/KSE:국내산 전착법)과는 비슷한 수준의 결과가 나타났다. 발광 휘도면에서는 기존 제품과 비

스하지만 경제적인 측면에서는 AA3003을 사용하여 제조되어진 본 연구의 제품이 가장 우수하였다.

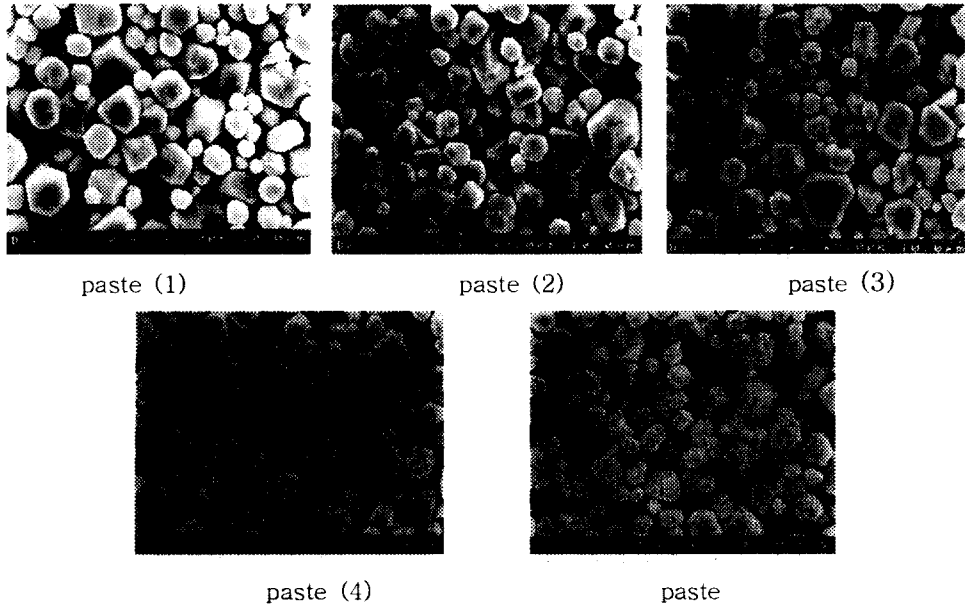


Fig. 11. SEM images of phosphor screen after firing at 450°C.

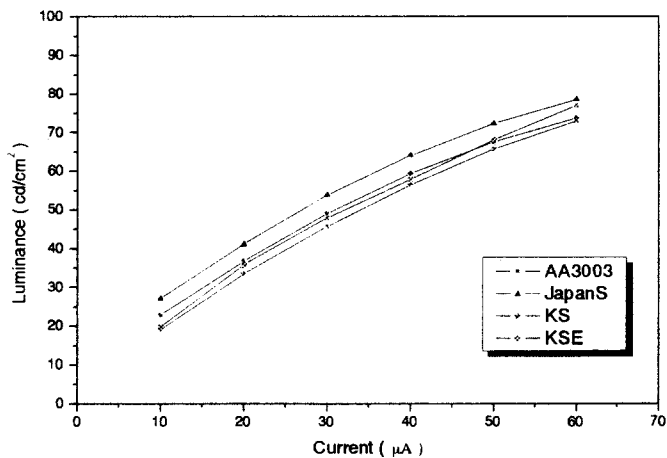


Fig. 12. Emitting light property comparison of existent VPT phosphor screen and phosphor screen that is made in this study.

4. 결 론

본 연구에서 VPT용 형광체의 개발, 개발된 형광체 paste의 스크린인쇄법 및 열전사법에 의해 VPT 형광막 제조에 관하여 연구, 검토해 본 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) VPT용 새로운 형광체를 개발하여 현재 사용되고 있는 수입 형광체와 색 좌표, 밝기, 입자 크기 등의 특성을 검토해 본 결과 거의 유사한 특성을 나타냄을 알 수 있었다.
- 2) 형광체용 바인더로서 저온 소성형 아크릴 수지의 소성 특성은 M6003 > M6664 > AA3003 > M5001 > M6701 순으로 양호함을 알 수 있었다. 하지만 형광막 소성 온도인 450도 이하에서 모두 열분해 됨으로 형광체 바인더로서 사용이 가능하였다.
- 3) AA3003을 사용한 형광체 paste는 고응력 하에서 높은 탄성적인 성질을 가졌고, 형성된 형광막은 높은 패턴 재현성을 보였다.
- 4) AA3003을 바인더로 하여 제조되어진 panel의 cathode current에 대한 발광 휘도를 플롯한 결과, 현재 사용되어지고 있는 VPT제품의 휘도와 유사한 특성을 나타내었다.

이러한 결론으로부터 수입 형광체를 국산 형광체로 대체 할 수 있었으며, ITO와 열 경화성 수지 AA3003을 paste화 하여 VPT 공정을 단축시킬 수 있었다. 스크린인쇄법 및 열전사법을 이용하여 친환경적이고 경제적인 VPT 형광막을 제조할 수 있음을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

- 1) Electronics technology 27 book 5, 12 (1985).
- 2) T. Hisamune, "PDP phosphor's technology flowing", Monthly publication display magazine, Vol 6, No. 2 (2000)
- 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) K. Yamamoto, "Display material process and chemical", Dainippon book (1993).
- 5) S. Y. Nam, M. Y. Lee, Y. B. Kim, Yasufumi Otsubo, Nihon ReorojiGakkaishi(J. Soc. Rheol, Jpn), 32, 123 (2004).
- 6) Y. Otsubo and M. Horigome, Korea-Australia Rheology Journal, 15, 4, 179 (2003).
- 7) J. H. Woo, M. Y. Lee, Y. B. Kim, S. Y. Nam, S. N. Lee, M. J. Moon, Korean Society for Imaging Science and Technology, 9, 4, 17 (2004).