

## LCD Colorfilter用 Millbase의 분산특성과 레올로지 거동

### The Rheological Behavior and Dispersion Properties of Millbase for LCD Colorfilters

나대엽<sup>1,a</sup>, 정일봉<sup>1</sup>, 남수용<sup>1</sup>, 유춘우<sup>2</sup>, 최용정<sup>2</sup>

(Dae-Yup Na<sup>1,a</sup>, Il-Bong Jung<sup>1</sup>, Su-Yong Nam<sup>1</sup>, Choon-Woo Yoo<sup>2</sup>, and Yong-Jung Choi<sup>2</sup>)

#### Abstract

LCD color filters have been manufactured in a process called photolithography to date, but various printing methods have been studied currently in response to the trend of low-end LCD panels. Direct Printing Process is a suitable fabrication technique to develop pigment components whose dimensions are in nano. The success of this process depends on the systematic preparation of pigment millbase. Conventional millbase dispersions are constituted of the organic pigments, monomer, dispersant and solvents. An experimental study on the rheology of millbase dispersions is presented. Subsequently, this thesis attempts to find out the dispersive characteristics as well as the selection of pigments, monomers and dispersants in the part of millbase among the stages of manufacturing LCD color filters using the direct printing methods. The dispersive characteristics were shown through analytic devices such as PSA, Rheometer, etc.

**Key Words** : Direct printing, Millbase, Pigment, Dispersion, Rheology

#### 1. 서론

컬러액정디스플레이(LCD) 시장의 급격한 성장은 노트북 PC에 사용되는 평면 액정의 수요에 힘입은 바 크다. 작은 크기에 얇고 가벼우면서도 좋은 해상력과 저전력 소모 특성 등은 노트북 PC에 사용하기 위해서는 필수적인 것이다. 컬러필터는 액정디스플레이(LCD)의 컬러화에 있어서 필수불가결한 부품이다. 색특성과<sup>1)</sup> 함께 비디오 카메라, 고정세 모니터, 나아가서는 대형 텔레비전으로 응용 범위가 확대되고 있는 LCD용 컬러필터는 초기 염료를 사용한 타입이 많았지만, 용도의 확대와 함께 내구성의 측면에서 요구특성이 높게 되고, 현재는 안료를 사용하는 형태가 주류를 이루고 있다[1-3].

컬러필터의 제조법에는 염색법, 안료분산법, 전착법, 인쇄법, 전사법등이 있고, 각각의 특징이 있지만, TFT-LCD용 컬러필터의 제조에는 주로 안료분산법이 채용되어지고 있다[4,5].

안료분산법은 포토리소그래피법으로 Red, Green, Blue의 패턴을 형성하는 방법으로 다른 방법보다 패턴의 정밀도나 화학적 물성이 우수하다는 장점이 있으나, 재료의 손실이 많아 TFT-LCD의 저cost화에 부정적인 영향을 끼치는 단점도 가지고 있다.

따라서, TFT-LCD의 경쟁력을 위해 인쇄법등의 방법이 대안으로 대두되고 있는 시점에서, 이러한 기술을 사용할 때의 잉크 물성 또한 많은 변화를 가져오게 되었고, 잉크 제조의 시작점이라고 할 수 있는 밀베이스의 분산 및 물성 특성이 무엇보다도 중요하다고 할 수 있겠다[6].

본 논문에서는 재료의 손실 없이 패턴의 정밀도와 화학적 물성이 우수한 컬러필터를 얻을 수 있는 Direct Printing 방법에서의 컬러필터 제조 단계인 밀베이스 공정에서의 안료분산성과 밀베이스의 레올로지 특성을 살펴보았다[7-9].

1. 부경대학교 인쇄공학과

(부산시 남구 용당동 산100)

2. 주식회사 제우스

a. Corresponding Author : dyna7303@naver.com

접수일자 : 2007. 3. 5

1차 심사 : 2007. 4. 18

심사완료 : 2007. 4. 24

표 1. LCD용 컬러필터의 유기안료.

Table 1. The organic pigments for LCD color filter.

Pigment	Item	PPD <sup>1)</sup>	SSA <sup>2)</sup>	PH	Supplier
Red	Red177	50	60	7.5	Japan D社
	Red254	80	80	7.5	Japan C社
Green	Green36	50	58	6.5	Japan D社
Blue	Blue 15:6	30	110	6.5	Japan D社

<sup>1)</sup> PPD(primary particle diameter) : nm

<sup>2)</sup> SSA(specific surface area) : m<sup>2</sup>/g

표 2. 밀베이스 제조에서의 모노머 및 첨가제.

Table 2. The monomer and additive in the millbase.

	Item	Character	Supplier
Monomer	EB140	tetrafunctional acrylated resin, 1,000mPa.s	Korea S社
	TMPTA	trifunctional monomer, 115mPa.s	Korea S社
	DPHA	pantafunctional monomer, 16,000mPa.s	Korea S社
Dispersant	B-2000	acrylic block copolymer	Germany
	D-650	polyester copolymer	Germany
	B-161	block copolymer	Germany
	E-4330	acrylic block copolymer	Netherland
Solvent	PGMEA, ECA, 1-decanol, Terpeneol		

## 2. 실험

### 2.1 원료

본 실험에서는 다음과 같은 원료를 사용하여 실험을 행하였다. 표 1은 본 실험에서 사용한 LCD용 안료를 나타내었고, 표 2는 안료 이외의 밀베이스 제조 단계에서의 Monomer 및 첨가제를 나타내었다.

안료에서는 색특성을 고려하여 모두 제조사에서 표면처리를 거친 안료를 사용하였으며, 특히 Red는 색좌표 영역을 넓히기 위해 177 grade와 254 grade를 동시에 사용하였다.

모노머와 첨가제는 국내외의 제조사들로부터 공급받았고, 용제는 1급 시약(Aldrich社)을 사용하였다.

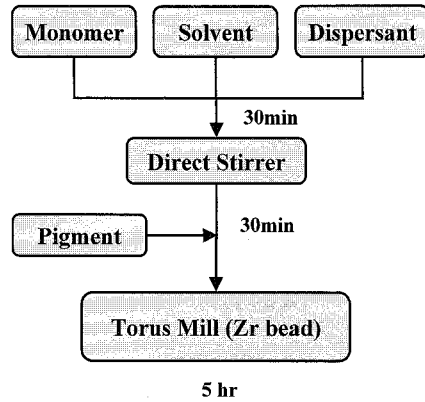


그림 1. 밀베이스의 제조 단계.

Fig. 1. Schematic millbase process diagram.

표 3. 밀베이스 분산조건.

Table 3. The dispersion condition of millbase.

Time	300 min	Bead Amount	100 %
Machine	vertical	Jar Temp.	20 °C
RPM	4,000	Impeller	45 mm
Bead Size	0.3, 1 mm	Container	1,000 ml

### 2.2 밀베이스 제조

그림 1은 밀베이스의 제조 단계를 나타내었다.

그림 1에서 나타내었듯이, 밀베이스 제조 공정은 잉크의 물성 중에서 입자 크기를 조절하는 1차 분산 공정으로서 안료와 분산제, 용제의 투입량, 투입시기, 투입방법 등이 아주 중요하다. 또한, 분산기의 특성이나 분쇄를 위한 bead의 양도 중요시 되고 있다. 본 연구에서는 독일 Gatzmann社의 수직밀인 Torus mill을 사용하였고, Bead(Cenotec社)는 Zirconia 0.3mm와 1 mm를 각각 사용하였다. 투입순서는 상용성을 보기 위하여 모노머와 용제를 우선 투입하고, 그 다음 분산제를 넣고 pre-mixing을 한 다음, 안료를 투입하여 용제와 모노머에 잘 습윤 되도록 하였다. pre-mixing은 30분에서 1시간 정도로 하였고, 분산시간은 5시간 내외가 가장 잘 분산이 되는 것으로 나타났다. 표 3에 분산 조건을 자세히 정리하였다[10-12].

본 연구에서의 밀베이스 조성비를 표 4에 나타내었다. Red는 Red 254:Red 177=7:3 비율로 섞은 것을 사용하였다. 안료의 종류에 따라 특성이 다르고, 조성에 따라 분산도가 다르므로, 조성비를 두 가지 종류로 하여 실험을 진행하였다.

표 4. 밀베이스의 제조 조성비.

Table 4. The formulation of millbase.

1)

	Pigment	Monomer	Dispersing agent	Solvent
Red	26.0	44.0	26.0	4.0
Green	26.0	44.0	26.0	4.0
Blue	26.0	44.0	26.0	4.0

2)

	Pig.	Mono.	Dispersing agent	Solvent	Additive
Red	28.1	13.3	25.4	25.3	7.9
Green	27.0	12.7	24.4	28.5	7.4
Blue	27.0	12.7	24.4	28.5	7.4

조성비 1)과 2)의 차이점은 완성된 컬러필터 잉크에서 밀베이스가 차지하는 비율이 1) 50 %인 것과 2) 70 %인 것으로, 기본적으로 컬러필터의 색특성을 나타내는 밀베이스에서 조성비가 달라지면 분산도가 어떻게 변화하는지에 대한 고찰을 위해서 비율을 다르게 하여 실험을 하였다.

### 2.3 측정

밀베이스의 분산성을 검토하는 방법에는 여러 가지가 있으나, 본 논문에서는 TEM(transmission electron, microscope, JEM-2010, Japan) 장치로 분산 전 단계와 밀베이스 공정 후의 입자 형태를 관찰하였고, PSA(particle size analysis, ELS-8000, OTSUKA) 장치를 통하여 밀베이스 공정 후 안료의 입자 크기 및 입도 분포를 측정하였다. 또한, Rheometer(Reoscope 1, Haake)로 밀베이스의 점도, 점탄성 등의 레올로지 분석을 행하여 밀베이스 내부 거동을 연구함으로써 분산상태 및 분산안정성을 파악하는데 이용하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 TEM 분석

밀베이스를 제조하기 전에 우선 TEM 장비로 안료의 입자크기 및 입도분포를 관찰하여 보았다.

그림 2에서 보듯이, 분산 전의 안료 상태는 입자들끼리 응집(agglomeration)된 상태를 보이고 있으며, Red와 Blue는 응집이 많이 된 상태이나, Green은 비교적 응집 상태가 약한 것을 알 수 있다. 안료의 전처리 가공 및 구조특성에 따라 입자의 크기는 비슷하지만, 응집된 상태는 다소 다르다는 것을 알 수 있었다.

그림 3은 밀베이스 공정 후에 분산이 완료된 상태의 안료 입자를 TEM으로 관찰한 것이다. 밀베

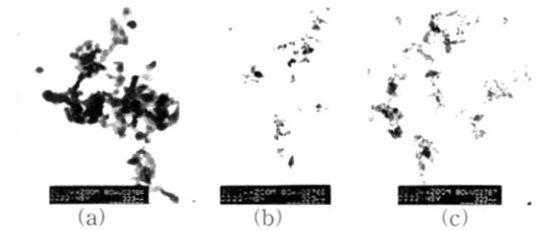


그림 2. 밀베이스 제조 전의 R, G, B 안료 형상. (a) Red, (b) Green, (c) Blue

Fig. 2. R, G, B pigment shape before millbase process. (a) Red, (b) Green, (c) blue.

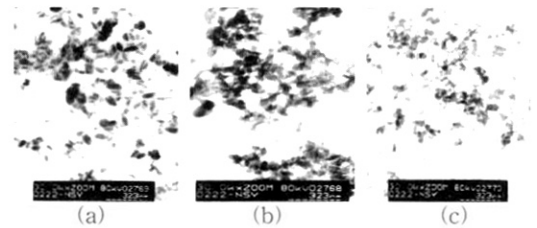


그림 3. 밀베이스 제조 후의 R, G, B 안료 형상. (a) Red, (b) Green, (c) Blue

Fig. 3. R, G, B pigment shape after millbase process. (a) Red, (b) Green, (c) blue.

이스 상태는 모노머와 용제, 첨가제가 안료와 혼합되어 혼재되어 있는 상태이고, 그림 2에서 보다 입자 분포가 널리 산재되어 있는 것이 보인다.

### 3.2 PSA 분석

PSA는 레이저 회절로서 입자의 크기를 측정하는 방법이다. 조성비에 따른 PSA 측정결과를 다음과 같이 나타내었다.

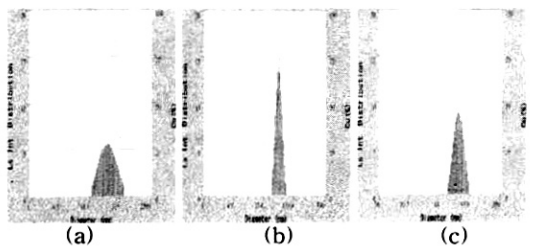


그림 4. 조성비 1)에 의한 밀베이스 제조 후의 R, G, B PSA data. (a) Red, (b) Green, (c) Blue

Fig. 4. PSA photographs of millbase formulation 1. (a) Red 177+Red 254(124.5 nm), (b) Green 36(58.5 nm), (c) blue 15:6(72.5 nm).

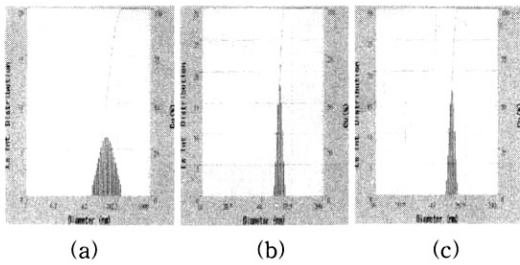


그림 5. 조성비 2)에 의한 밀베이스 제조 후의 R, G, B PSA data. (a) Red, (b) Green, (c) Blue  
 Fig. 5. PSA photographs of millbase formulation 2. (a) Red 177+Red 254(125 nm), (b) Green 36(79.6 nm), (c) blue 15:6(72.8 nm).

표 5. R, G, B 밀베이스 분산도(단위 : nm).

Table 5. The dispersity of R, G, B millbase.

	Ave.	Cumu. (10 %)	Cumu. (50 %)	Cumu. (90 %)
1) Red	124.5	71.2	137.9	268.8
1) Green	58.5	44.0	55.0	69.4
1) Blue	72.5	59.1	69.6	81.9
2) Red	125.0	74.7	132.3	234.2
2) Green	79.6	62.0	67.4	73.1
2) Blue	72.8	59.9	65.2	71.0

위의 PSA는 가로는 입자의 크기(diameter), 세로는 입도분포(distribution)를 나타내는데, data를 표 5에 정리하였다. Red의 경우는 Red 177 안료와 Red 254 안료를 혼합하여 사용하였는데 1), 2) 조성비에 관계없이 일정한 형태를 나타내고 있는데, 이는 모노머와 첨가제의 영향이 Red 안료의 분산에 큰 영향을 주지 않는 것으로 보인다. 하지만, Green 안료의 경우는 2) 조성비보다 1) 조성비에서 원하고자 하는 안료의 크기와 분포를 나타내는데, 이것은 첨가제나 용제의 영향보다는 주로 사용하는 모노머의 역할이 Green 안료의 분산에 더 큰 영향이 되는 것을 알 수 있다. Blue 안료는 1) 조성비보다 2) 조성비에서 안료의 분포가 최적으로 나타나는 것을 볼 수 있는데, 이는 주로 사용되는 모노머 이외에 첨가제와 용제의 함량비의 선택에 따라서 안료의 분산도가 향상 될 수 있다는 것을 보여주는 것이다.

그림 6은 밀베이스의 분산을 밀링 시간에 따라 그래프로 나타내었다.

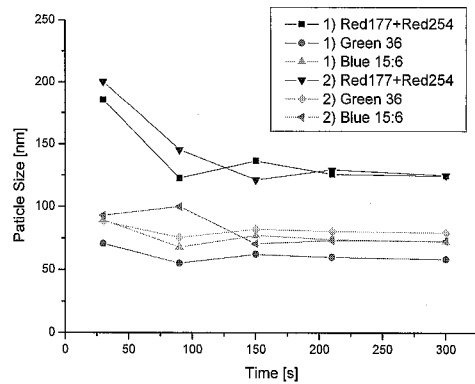


그림 6. 밀링 시간에 따른 밀베이스 분산도.  
 Fig. 6. Time dependence of millbase dispersity.

1)과 2)의 조성비 모두 처음 30분에서 90분 사이에서 급격하게 분쇄가 이루어지면서 입자크기가 크게 감소하였고, 그 이후의 시간은 분산 안정화 단계로 큰 입자들이 작은 입자의 형태로 변하는 단계라고 여겨진다. 그래프에는 나타나지 않았지만, 300 min 이후의 분산에서는 다시 응집하는 경향을 보였으며, 실험 결과 분쇄 조건 및 분산 시간도 밀베이스에서 매우 중요한 요소라고 생각된다.

### 3.3 Rheology 분석

본 실험에서 제조된 조성비 1)과 2)의 밀베이스 레올로지 결과를 그림 7, 8, 9에 나타내었다.

그림 7은 조성비 1), 2)를 전단 속도에 의한 점도로 나타내었다. PSA 분석에서 입자 크기는 미세한 차이가 보였지만, 레올로지 분석에서의 점도는

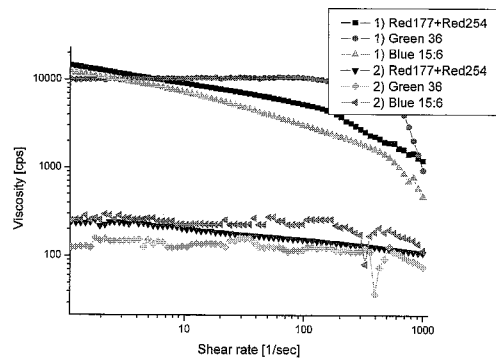


그림 7. 전단 속도에 따른 조성비 1), 2)의 RGB 밀베이스 점도.

Fig. 7. Shear dependent viscosity of RGB millbase for fomulation 1), 2). (Retention time : 150s, Rate range : 0.1~1,000 1/s).

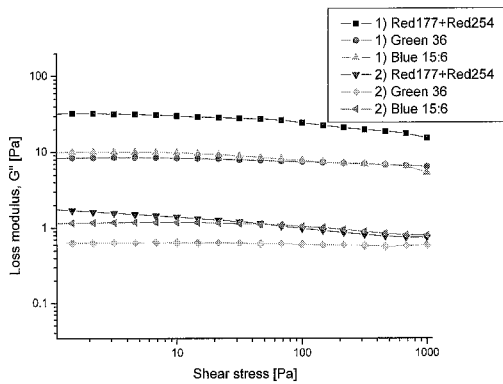


그림 8. 전단 응력에 따른 조성비 1), 2)의 RGB 밀베이스 손실탄성율.

Fig. 8. Shear stress dependent of Loss modulus for formulation 1), 2).  
(Stress range : 0.1~1,000 Pa)

확연한 차이가 보이는 것을 알 수 있다. 조성비 1)은 모노머의 양이 첨가제나 용제보다 훨씬 많이 포함되어 있어 점도가 초기 10,000 cps까지 올라가는 것을 알 수 있는데, 이는 분산에서 모노머가 중요한 역할을 하는 조성비라는 것을 알 수 있고, 반면에 조성비 2)의 경우는 초기 점도가 200 cps로 낮은 점도로 형성되어 있는데, 이는 첨가제 및 용제가 분산에 직접적으로 영향을 준다는 것을 알 수 있다. 이와 같이, 입자크기로만 분산 상태를 파악하는 것이 아니라, 레올로지 분석을 통해 밀베이스 내부 거동까지 알 수 있어야만 분산도의 정확한 정보를 얻을 수 있다.

그림 8은 전단 응력에 따른 각 조성비의 손실탄성율을 나타내었다. PSA 결과에 나온 것처럼 점도와 상관없이 조성비 1), 2) 모두다 분산 상태가 양호한 것으로 나타났다. 전단 응력에 따른 손실탄성율에서는 분산 상태가 좋을수록 초기 응력과 후기 응력과의 차이가 없는 것으로 관측되었다.

그림 9는 각속도에 따른 저장탄성율과 손실탄성율을 나타낸 것으로, 낮은 각속도에서 높은 각속도에 이르기 까지 손실탄성율이 저장탄성율보다 높은 값을 나타내고 있는 것을 볼 수 있다. 이는 응집성보다는 분산성에 관여하는 손실탄성율의 값이 더 높게 나옴에 따라 밀베이스는 분산이 양호하다는 것을 레올로지 측면에서 해석할 수 있다.

#### 4. 결론

본 연구에서는 컬러 필터를 Direct Printing법을 이용하여 패터닝 할 때, 제조되어지는 컬러 필터

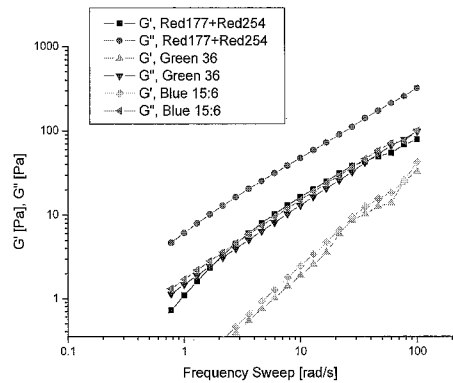


그림 9. 각속도 따른 조성비 1)의 RGB 밀베이스 저장탄성율과 손실탄성율.

Fig. 9. Frequency sweep dependent of  $G'$  and  $G''$  for formulation 1).  
(Frequency range : 0.1~100 rad/s).

잉크 공정 중에 밀베이스 단계의 안료분산안정화 및 레올로지 거동을 살펴보았다.

1) 밀베이스 제조 과정을 확립하고 TEM 및 PSA분석을 통해 LCD 컬러필터에서 요구되는 입자 크기까지 안료 분산의 신뢰도를 확보하였다.

2) 레올로지 분석을 통해 밀베이스 내부 거동에서의 분산 특성을 파악하였다. 각각 조성비가 다른 밀베이스의 분산 특성이 점도에 따라 달라지지 않는다는 것을 전단응력에 의한 손실탄성율 및 각속도에 따른 저장, 손실탄성율로 알 수 있었다.

3) 밀베이스는 clear resist와 혼합하여 컬러필터 잉크로 만들어 지는데, 밀베이스의 조성비를 조절하고, 분산성을 컨트롤 하면 잉크 제조 단계에서의 process가 향상됨에 따라 여러 종류의 Direct Printing 방법에 대응 가능한 고품질의 컬러필터 잉크 제조를 가능하게 할 수 있게 되었다.

#### 참고 문헌

- [1] T. Takahashi, "Color filters for liquid crystal display", 日本畫像學會誌, Vol. 41, p. 68, 2002.
- [2] Y. Tajima, H. Masuko, and N. Bessho, "Pigment-dispersed color resist for color filter fabrication", 日本印刷學會誌, Vol. 31, p. 118, 1994.
- [3] T. Sugiura, "A history of CFs development for color LCD", 日本印刷學會誌, Vol. 33, p. 356, 1996.

- [4] M. McGarvey, D. McGregor, and R. B. McKay, "Particle size analysis by diffraction in organic pigment technology", *Progress in Organic Coating*, Vol. 30, p. 223, 1997.
- [5] R. B. McKay, "Influence of organic pigment particles on millbase flow of nitro-cellulose/alcohol-rich liquid inks", *Progress in Organic Coating*, Vol. 33, p. 187, 1998.
- [6] F. J. Galindo-Rosales and F. J. Rubio-Hernandez, "Structural breakdown and build-up in bentonite dispersions", *Applied Clay Science*, Vol. 33, p. 109, 2006.
- [7] J. A. Lewis, "Direct-write assembly of ceramics from colloidal inks", *Current Opinion in Solid State and Material Science*, Vol. 6, p. 245, 2002.
- [8] John D. Schofield, "Extending the boundaries of dispersant technology", *Progress in Organic Coatings*, Vol. 45, p. 249, 2002.
- [9] M. Leskela, "Rare earths in electroluminescent and field emission display phosphors", *J. of Alloys and Compounds*, Vol. 275, p. 702, 1998.
- [10] D. Filippini, J. Manzano, and I. Lundstrom, "LCD-aided computer screen photo-assisted technique for colorimetric assays evaluation", *Sensors and Actuators B*, Vol. 103, p. 158, 2004.
- [11] H.-T. Wu, M.-J. Lee, and H.-M. Lin, "Precipitation kinetics of pigment blue 15:6 sub-micro particles with a supercritical anti-solvent process", *J. of Supercritical Fluids*, Vol. 37, p. 220, 2006.
- [12] H. S. Koo, M. Chen, P. C. Pan, S. T. Chou, F. M. Wu, S. J. Chang, and T. Kawai, "Fabrication and chromatic characteristics of the Greenish LCD colour-filter layer with nano-particle ink using inkjet printing technique", *Displays*, Vol. xx, p. 1, 2006.