



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년03월13일
(11) 등록번호 10-1113473
(24) 등록일자 2012년01월31일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G03F 7/004 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2005-0034075

(22) 출원일자 2005년04월25일

심사청구일자 2010년02월01일

(65) 공개번호 10-2006-0045846

(43) 공개일자 2006년05월17일

(30) 우선권주장

JP-P-2004-00129764 2004년04월26일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌

JP09142878 A*

KR1020020005514 A*

JP2003226549 A

JP10334732 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

다이요 홀딩스 가부시키키가이샤

일본국 도쿄도 네리마쿠 하자와 2초메 7반 1고

(72) 발명자

스즈끼, 노부유키

일본 355-0222 사이따마켄 히끼군 란잔마찌 오아
자 오후라388반지 다이요 잉키 세이조 가부시키키
가이샤 란잔 지교쇼 내

(74) 대리인

위혜숙, 주성민

전체 청구항 수 : 총 6 항

심사관 : 김광철

(54) 발명의 명칭 은페이스트용 유리 조성물, 이를 이용한 감광성 은페이스트, 전극 패턴 및 플라즈마 디스플레이 패널

(57) 요약

본 발명은 고정밀 도전체 패턴에 이용했을 경우에도 전극 마이그레이션의 유발을 억제할 수 있는 도전성 페이스트용 유리 조성물을 개발하여 이 유리 조성물을 이용한 감광성 은페이스트를 사용함으로써, 저마이그레이션성에 의한 장기 신뢰성이 우수한 고정밀 도전체 패턴을 제공할 수 있다.

또한 본 발명에 따르면, 붕소 및 실리카를 필수 성분으로 하고, 또한 붕소가 B₂O₃ 환산으로 유리 조성물 중에 10 질량% 이하로 포함되는 은페이스트용 유리 조성물이며, 그의 조성비에 대해 산화물 환산으로 하기 수학적 1 또는 2가 성립되는 것을 특징으로 하는 은페이스트용 유리 조성물, 및 이 유리 조성물을 함유하는 감광성 은페이스트를 제공할 수 있다.

<수학적 1>

B₂O₃ 질량% ≤ SiO₂ 질량%

<수학적 2>

B₂O₃ 질량%+ZnO 질량% ≤ SiO₂ 질량%

특허청구의 범위

청구항 1

붕소 및 실리카를 필수 성분으로 하고, 또한 붕소가 B_2O_3 환산으로 유리 조성물 중에 10 질량% 이하로 포함되고, SiO_2 함유율이 8 내지 30 질량%인 은페이스트용 유리 조성물이며, 그의 조성비에 대해 산화물 환산으로 하기 수학적 식 1이 성립되는 것을 특징으로 하는 은페이스트용 유리 조성물.

<수학적 식 1>

$$B_2O_3 \text{ 질량\%} \leq SiO_2 \text{ 질량\%}$$

청구항 2

제1항에 있어서, 그의 조성비에 대해 산화물 환산으로 하기 수학적 식 2가 성립되는 것을 특징으로 하는 은페이스트용 유리 조성물.

<수학적 식 2>

$$B_2O_3 \text{ 질량\%} + ZnO \text{ 질량\%} \leq SiO_2 \text{ 질량\%}$$

청구항 3

제2항에 있어서, ZnO 함유율이 12 질량% 이하인 것을 특징으로 하는 은페이스트용 유리 조성물.

청구항 4

삭제

청구항 5

은분말, 감광성 유기 성분, 및 제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 기재된 유리 조성물을 함유하는 감광성 은페이스트이며, 상기 유리 조성물의 함유율이 은분말 100 질량부에 대해 2 내지 15 질량부의 범위인 감광성 은페이스트.

청구항 6

삭제

청구항 7

제5항에 기재된 감광성 은페이스트의 조성물 패턴을 포함하는 것을 특징으로 하는 전극 패턴.

청구항 8

삭제

청구항 9

제5항에 기재된 감광성 은페이스트를 이용하여 전극 형성한 것을 특징으로 하는 플라즈마 디스플레이 패널.

청구항 10

삭제

명 세 서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

종래기술의 문헌 정보

- [0001] [문헌 1] 일본 특허 공개 (평)10-269848호 공보
 [0002] [문헌 2] 일본 특허 공개 (평)11-224531호 공보

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

- [0003] 본 발명은 은페이스트용 유리 조성물 및 이 유리 조성물을 이용한 감광성 은페이스트에 관한 것이며, 구체적으로는 스크린 인쇄법, 포토리소그래피법으로 형성되는 패턴 도막의 소성에 의해 얻어지는 전극 재료로서 바람직하게 사용할 수 있는 은페이스트용 유리 조성물, 및 이 유리 조성물을 이용하여 형성한 감광성 은페이스트에 관한 것이다.
- [0004] 종래, 플라즈마 디스플레이 패널이나 CCD 센서, 이미지 센서 등과 같은 부품에 있어서, 무알칼리 유리나 그 밖의 각종 유리 기판 상의 전극은 증착법에 의해 형성되고 있었다. 그러나, 이 증착법은 진공 용기내에 전극 형성 부재를 수납하여 금속막을 증착하는 것이며, 장치가 대규모이고 고가일 뿐만 아니라, 부재의 출납이 번거롭고, 탈기에 시간을 요하는 등 작업성이 열악하다는 결점이 있었다. 또한, 증착법에서는, 전극의 후막화는 곤란하고 라인의 저저항화에는 부적합하였다.
- [0005] 이에 대해, 기판 상에 전극 패턴층을 형성하는 다른 방법으로서, 비감광성의 유기 결합체에 도전 분말을 혼합한 페이스트 재료, 예를 들면 건조형이나 열경화형의 도전성 페이스트를, 스크린 인쇄 등과 같은 인쇄 기술을 이용하여 기판 상에 패턴화시키는 방법이나, 감광성 도전 페이스트를 이용하여 포토리소그래피 기술을 이용한 도전체 패턴의 형성 방법이 제안되어 있다(예를 들면, 일본 특허 공개 (평)10-269848호 공보, 일본 특허 공개 (평)11-224531호 공보 참조). 이러한 기술은 복잡한 공정을 거치는 일없이 도전체 패턴을 형성할 수 있다는 점에서 우수하지만, 전극 라인간의 스페이스가 좁은 고정밀 패턴 형성에 이용했을 경우, 마이그레이션을 유발시켜 장기 신뢰성이 얻어지지 않는다는 문제점이 있었다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

- [0006] 본 발명은 상기 종래 기술이 안고 있는 문제점을 감안하여 개발된 것이며, 그 주된 목적은 고정밀 도전체 패턴에 이용했을 경우에도 전극 마이그레이션의 유발을 억제할 수 있는 도전성 페이스트용 유리 조성물을 개발하고, 상기 유리 조성물을 이용한 감광성 은페이스트를 사용함으로써, 저마이그레이션성에 의한 장기 신뢰성이 우수한 고정밀 도전체 패턴을 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

- [0007] 본 발명자들은 상기 목적을 실현하기 위해 예의 연구한 결과, 도전성 페이스트를 이용하여 형성된 고정밀 패턴에 있어서 마이그레이션의 유발에는, 도전성 페이스트에 함유되는 저융점 유리 프린트의 조성에 중요한 관계가 있다는 것을 발견하였다. 또한, 그의 조성비를 특정한 범위로 한정함으로써, 저마이그레이션성에 의한 도전성과 고정밀 패턴 형성성이 우수한 도전체 패턴을 복잡한 공정을 거치는 일없이 쉽게 얻을 수 있다는 것을 발견하고, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.
- [0008] 즉, 본 발명에 의해, 붕소 및 실리카를 필수 성분으로 하고, 또한 붕소가 B_2O_3 환산으로 유리 조성물 중에 10 질량% 이하로 포함되는 은페이스트용 유리 조성물이며, 그의 조성비에 대해 산화물 환산으로 하기 수학적 1 또는 2가 성립되는 것을 특징으로 하는 은페이스트용 유리 조성물이 제공된다.

수학식 1

- [0009] B_2O_3 질량% $\leq$ SiO_2 질량%

수학식 2

- [0010] B_2O_3 질량%+ZnO 질량% $\leq$ SiO_2 질량%

- [0011] 본 발명의 일 형태에 있어서, 은페이스트용 유리 조성물 중의 ZnO 함유율은 12 질량% 이하인 것이 바람직하다.

- [0012] 본 발명의 일 형태에 있어서, 은페이스트용 유리 조성물 중의 SiO_2 함유율은 8 내지 30 질량%인 것이 바람직하다.
- [0013] 또한, 본 발명에 의해, 은분말, 감광성 유기 성분, 및 상기 유리 조성물을 함유하는 감광성 은페이스트이며, 상기 유리 조성물의 함유율이 은분말 100 질량부에 대해 2 내지 15 질량부의 범위인 감광성 은페이스트가 제공된다.
- [0014] 또한, 본 발명에 의해 상기 감광성 은페이스트를 소성하여 이루어지는 전극 패턴이 제공된다.
- [0015] 또한, 본 발명에 의해 상기 감광성 은페이스트를 이용하여 전극 형성한 플라즈마 디스플레이 패널이 제공된다.
- [0016] 본 발명에 의해, 고정밀 전극 패턴에 이용했을 경우에도 마이그레이션 특성(마이그레이션 억제 효과)이 우수한 감광성 은페이스트의 제공이 가능해졌다. 그 결과, 본 발명의 은페이스트는 플라즈마 디스플레이 용도로서 유효하다.
- [0017] <발명을 실시하기 위한 최선의 형태>
- [0018] 유리 기판 상에 형성되는 전극용 도전성 페이스트로서, 바람직하게는 공기 분위기하에 620°C 이하의 온도에서의 소성으로 우수한 도전성을 얻기 위해서는, 도전 분말의 선택이 중요하고, 그 중에서 산화의 영향을 받지 않고 귀금속 중에서도 비교적 저렴한 은분말을 사용하는 것이 일반적이다. 스크린 인쇄법이나 포토리소그래피법을 이용함으로써, 예를 들면 라인/스페이스=40/40(μm) 정도의 고정밀 패턴화는 가능하지만, 이러한 고정밀 패턴에 있어서 종래 이용되고 있는 은페이스트에서는 마이그레이션의 문제가 발생되어 버려, 고정밀화에 한계가 있었다는 것은 상술한 바와 같다.
- [0019] 은페이스트에 사용되는 저융점 유리 프린트는 그 연화점(이하, "SP값"이라고 함)이나 첨가량이 은페이스트 등과 같은 도전성 페이스트의 밀착성 및 저항치에 큰 영향을 미치는 것으로 알려져 있지만, 본 발명자들은 저마이그레이션화의 관점에서 저융점 유리 프린트에 착안하여 예의 검토한 결과, 마이그레이션의 억제에는 이하에 설명하는 3 성분의 영향이 크다는 것이 판명되었다. 즉, SiO_2 는 구성 성분비(질량부)를 증가시키는 것이 마이그레이션의 억제에 효과가 있고, 한편 B_2O_3 및 ZnO 는 구성 성분비를 증가시키면 마이그레이션을 현저히 악화시킨다. 또한, 본 발명자들은 이들 성분의 구성 비율을 검증한 결과, 하기 수학적 1 또는 2를 만족시키는 구성 비율에서 마이그레이션 특성이 가장 양호해진다는 것을 발견하고, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.
- [0020] <수학적 1>
- [0021] B_2O_3 질량% $\leq$ SiO_2 질량%
- [0022] <수학적 2>
- [0023] B_2O_3 질량%+ ZnO 질량% $\leq$ SiO_2 질량%
- [0024] 단, B_2O_3 은 10 질량% 이하이다.
- [0025] 이하, 본 발명의 은페이스트용 유리 조성물 및 이 유리 조성물을 이용한 감광성 은페이스트 및 전극 패턴에 대해 상세하게 설명한다.
- [0026] 본 발명의 은페이스트용 유리 조성물은 붕소 및 실리카를 필수 성분으로 하고, 또한 그의 조성비에 대해 산화물 환산으로 하기 수학적 1 또는 2가 성립되는 것을 특징으로 한다.
- [0027] <수학적 1>
- [0028] B_2O_3 질량% $\leq$ SiO_2 질량%
- [0029] <수학적 2>
- [0030] B_2O_3 질량%+ ZnO 질량% $\leq$ SiO_2 질량%
- [0031] SiO_2 성분은 은페이스트에 있어서의 마이그레이션에 대한 억제 효과를 갖고, 수학적 1 또는 2를 만족시키는 한 그 함유율은 특별히 한정되는 것은 아니지만, 8 내지 30 질량%의 범위로 배합하는 것이 바람직하다. 8 질량%

미만이면 마이그레이션 특성이 저하되고, 한편 30 질량%를 초과하면 연화점이 높아지며, 예를 들면 620 °C 이하의 온도에서의 유리 기판 상에의 소부가 곤란해질 우려가 있다.

[0032] B_2O_3 및 ZnO 는 그 함유율이 증가되면 마이그레이션 특성에 악영향을 미치는 성분이며, 그 함유율에 대해서는 수확식 1 또는 2를 만족시키는 것이 필요하다.

[0033] B_2O_3 은 유리 조성물의 연화점을 낮추기 위해 본 발명에서 필수 성분으로서 이용된다. 본 발명의 유리 조성물로서 바람직한 연화점은 400 내지 590 °C이고, 연화점이 이러한 범위내에 있도록 B_2O_3 의 첨가량을 조정하는 것이 바람직하다. 단, B_2O_3 함유율이 10 질량%를 초과하면 마이그레이션 특성의 저하 정도가 커지기 때문에, 그 함유율은 10 질량%를 초과하지는 않는다. B_2O_3 의 바람직한 함유율은 1 내지 8 질량%, 보다 바람직하게는 2 내지 6 질량% 미만이다.

[0034] ZnO 는 필수 성분이 아니지만 상기한 바와 같이 수확식 2의 구성 요소이고, 함유되는 경우에는 상기 수확식을 만족시키는 것을 요한다. 또한, 그 함유율은 12 질량% 이하인 것이 바람직하다. 그 이유는, 그 함유율이 12 질량%를 초과하면 유리가 결정화에 의해 불안정해질 수 있고, 나아가 마이그레이션 특성을 저하시킴과 동시에 고온에서 소성했을 때에 황변을 야기시키기 때문이다.

[0035] 상기 본 발명의 유리 조성물은, 납계 또는 비스무스계 유리 조성물일 수 있고, Pb_2O_3 또는 Bi_2O_3 환산으로 각각 40 내지 90 질량%의 범위로 배합하는 것이 바람직하다. 40 질량% 미만이면, 은페이스트를 유리 기판 상에 소부할 때의 기판에 대한 도체막의 접착 강도가 불충분하고, 한편 90 질량%를 초과하면 유리 프릿의 연화점이 지나치게 낮아져 페이스트의 탈바인더성이 악화되기 때문에, 도체막의 소결성이 저하되고, 또한 기판과의 접착 강도가 저하될 우려가 있다. 은페이스트용 재료로서 사용되는 본 발명의 유리 조성물에 있어서, 은페이스트의 밀착성 및 저항치의 관점에서, 그의 바람직한 연화점은 400 내지 590 °C이고, 또한 은페이스트 중에서의 바람직한 배합율은 페이스트 중의 은분말 100 질량부에 대해 2 내지 15 질량부이다.

[0036] 본 발명의 유리 조성물은 추가로 BaO , Al_2O_3 을 함유하고 있을 수도 있고, 바람직한 함유율은 BaO 가 0 내지 20 질량%, Al_2O_3 이 0 내지 5 질량%, 보다 바람직하게는 0.5 내지 2.5 질량%이다. BaO 함유율이 20 질량%를 초과하면 유리 조성물의 팽창계수가 지나치게 커질 우려가 있기 때문에 바람직하지 않고, 또한 Al_2O_3 함유율이 5 질량%를 초과하면 유리 조성물의 연화점이 높아지고, 은페이스트를 유리 기판 상에 소부할 때에, 기판에 대한 도체막의 접착 강도가 부족해질 우려가 있기 때문에 바람직하지 않다.

[0037] 또한, 본 발명자들에 의한 검증에 의해 상기 성분 이외에 Na_2O , Li_2O , K_2O 등과 같은 알칼리 금속 산화물도 또한, 고정밀 패턴에 있어서의 마이그레이션의 유발에 관여할 수 있다는 것이 밝혀져, 고로 알칼리 금속 산화물은 본 발명의 유리 조성물에 함유되지 않는 것이 바람직하고, 함유되는 경우에도 그 함유율은 낮은 쪽이 바람직하다. 또한, 알칼리 성분은 은페이스트 중의 은분말과 반응할 수 있고, 유리 기판이 황색화되는 경우도 있기 때문에, 황색화를 억제하는 관점에서도 함유되지 않는 것이 바람직하다.

[0038] 본 발명의 유리 조성물의 분말 입경으로서는, 해상성의 관점에서 마이크로트랙 등과 같은 레이저 회절 산란식 입도 분포 측정 장치 또는 레이저 도플러법을 이용한 입도 분포 측정 장치를 이용하여 측정되는 평균 입경에 있어서 바람직하게는 10 μm 이하이고, 또한 결정성이거나 또는 비결정성일 수도 있다.

[0039] 본 발명의 유리 조성물은, 은페이스트용 재료로서 은분말, 유기 성분과 함께 사용되어, 스크린 인쇄법이나 포토 리소그래피법을 이용하여 형성되는 고정밀 전극 패턴에 있어서 마이그레이션의 발생을 억제하는 것을 가능하게 하는 것이다.

[0040] 유기 성분에는 유기 결합제가 포함되고, 이 유기 결합제는 소성 전에 있어서의 각 성분의 결합제, 또는 조성물에 대한 광경화성이나 현상성 부여재로서 기능한다. 이 유기 결합제는 감광성이거나 또는 비감광성일 수도 있는 카르복실기를 갖는 수지가 포함된다. 구체적으로는, 그 자체가 에틸렌성 불포화 이중 결합을 갖는 카르복실기 함유 감광성 수지 및 에틸렌성 불포화 이중 결합을 갖지 않는 카르복실기 함유 수지 모두 사용할 수 있다. 바람직하게 사용할 수 있는 수지(올리고머 및 중합체 중 어느 하나일 수 있음)로서는 이하와 같은 것을 들 수 있다.

[0041] (1) (a) 불포화 카르복실산과 (b) 불포화 이중 결합을 갖는 화합물을 공중합시킴으로써 얻어지는 카르복실기 함유 수지;

- [0042] (2) (a) 불포화 카르복실산과 (b) 불포화 이중 결합을 갖는 화합물과의 공중합체에, 에틸렌성 불포화기를 펜던트로서 부가시킴으로써 얻어지는 카르복실기 함유 감광성 수지;
- [0043] (3) (c) 에폭시기와 불포화 이중 결합을 갖는 화합물과 (b) 불포화 이중 결합을 갖는 화합물과의 공중합체에, (a') 포화 또는 불포화 카르복실산을 반응시키고, 생성된 2급 수산기에 (d) 다염기산 무수물을 반응시켜 얻어지는 카르복실기 함유 수지;
- [0044] (4) (e) 불포화 이중 결합을 갖는 산무수물과 (b) 불포화 이중 결합을 갖는 화합물과의 공중합체에, (f) 수산기를 갖는 화합물을 반응시켜 얻어지는 카르복실기 함유 수지;
- [0045] (5) (e) 불포화 이중 결합을 갖는 산무수물과 (b) 불포화 이중 결합을 갖는 화합물과의 공중합체에, (f') 수산기와 불포화 이중 결합을 갖는 화합물을 반응시켜 얻어지는 카르복실기 함유 감광성 수지;
- [0046] (6) (g) 에폭시 화합물과 (h) 불포화 모노카르복실산을 반응시키고, 생성된 2급 수산기에 (d) 다염기산 무수물을 반응시켜 얻어지는 카르복실기 함유 감광성 수지;
- [0047] (7) (b) 불포화 이중 결합을 갖는 화합물과 글리시딜(메트)아크릴레이트와의 공중합체의 에폭시기에, (i) 1분자 중에 1개의 카르복실기를 갖고 에틸렌성 불포화 결합을 갖지 않는 유기산을 반응시키고, 생성된 2급 수산기에 (d) 다염기산 무수물을 반응시켜 얻어지는 카르복실기 함유 수지;
- [0048] (8) (j) 수산기 함유 중합체에 (d) 다염기산 무수물을 반응시켜 얻어지는 카르복실기 함유 수지;
- [0049] (9) (j) 수산기 함유 중합체에 (d) 다염기산 무수물을 반응시켜 얻어지는 카르복실기 함유 수지에, (c) 에폭시기와 불포화 이중 결합을 갖는 화합물을 추가로 반응시켜 얻어지는 카르복실기 함유 감광성 수지.
- [0050] 또한, 유기 성분으로서 인쇄 유형의 수지도 사용할 수 있고, 이 수지로서는 예를 들면 니트로셀룰로오스, 에틸셀룰로오스, 히드록시에틸셀룰로오스 등과 같은 셀룰로오스계 수지; 폴리부틸아크릴레이트, 폴리메타크릴레이트 등과 같은 아크릴계 수지; 아크릴계 공중합체; 폴리비닐 알코올; 폴리비닐부티랄 등을 들 수 있고, 이들을 단독으로, 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0051] 상기한 바와 같은 카르복실기 함유 감광성 수지를 포함하는 감광성 유기 성분, 및 카르복실기 함유 수지, 또는 인쇄 유형의 수지를 포함하는 비감광성 유기 성분은 단독으로 또는 혼합하여 사용할 수도 있지만, 어느 쪽의 경우에도 이들을 포함하는 유기 결합체는 합계로 조성물 전체량의 5 내지 50 질량%의 비율로 배합하는 것이 바람직하다. 이들 수지의 배합량이 상기 범위보다도 적은 경우, 형성되는 도막 중의 상기 수지의 분포가 불균일해지기 쉽고, 충분한 광경화성 및 광경화 심도가 얻어지기 어려워지기 때문에, 선택적 노광, 현상에 의한 패턴화가 곤란해진다. 한편, 상기 범위보다 많아지면 소성시의 패턴의 뒤틀림이나 선향 수축이 발생되기 쉬워지기 때문에 바람직하지 않다.
- [0052] 또한, 상기 카르복실기 함유 감광성 수지 및 카르복실기 함유 수지로서는, 각각 중량 평균 분자량 1,000 내지 100,000, 보다 바람직하게는 5,000 내지 70,000, 및 산가 30 내지 250 mg KOH/g인 것을 바람직하게 사용할 수 있고, 또한 카르복실기 함유 감광성 수지의 경우, 그 이중 결합 당량이 350 내지 2,000, 보다 바람직하게는 400 내지 1,500인 것을 바람직하게 사용할 수 있다. 상기 수지의 분자량이 1,000보다 작은 경우, 현상시의 피막의 밀착성에 악영향을 미칠 우려가 있고, 한편 100,000보다 큰 경우, 현상 불량이 발생되기 쉽기 때문에 바람직하지 않다. 또한, 산가가 30 mg KOH/g보다 낮은 경우, 알칼리 수용액에 대한 용해성이 불충분하여 현상 불량이 발생되기 쉽고, 한편 250 mg KOH/g보다 높은 경우, 현상시에 피막의 밀착성의 열화나 광경화부(노광부)의 용해가 발생될 수 있기 때문에 바람직하지 않다. 또한, 카르복실기 함유 감광성 수지의 경우, 감광성 수지의 이중 결합 당량이 350보다 작으면 소성시에 잔사가 남기 쉬워지고, 한편 2,000보다 크면 현상시의 작업 여유도가 좁고, 또한 광경화시에 높은 노광량을 필요로 하는 경우가 있기 때문에 바람직하지 않다.
- [0053] 본 발명에 따른 유리 조성물과 함께 은분말 및 감광성 유기 성분을 함유하여 이루어지는 감광성 은페이스트에는, 조성물의 광경화성의 부여 촉진 및 현상성 향상을 위해 광중합성 단량체가 함유된다. 이 광중합성 단량체로서는, 예를 들면 2-히드록시에틸아크릴레이트, 2-히드록시프로필아크릴레이트, 디에틸렌글리콜디아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜디아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜디아크릴레이트, 폴리우레탄디아크릴레이트, 트리메틸올프로판트리아크릴레이트, 펜타에리트리톨트리아크릴레이트, 펜타에리트리톨테트라아크릴레이트, 트리메틸올프로판에틸렌옥사이드 변성 트리아크릴레이트, 트리메틸올프로판프로필렌옥사이드 변성 트리아크릴레이트, 디펜타에리트리톨펜타아크릴레이트, 디펜타에리트리톨헥사아크릴레이트 및 상기 아크릴레이트에 대응하는 각 메타크릴레이트류; 프탈산, 아디프산, 말레산, 이타콘산, 숙신산, 트리멜리트산, 테레프탈산 등과 같은 다염기산과,

히드록시알킬(메트)아크릴레이트와의 모노-, 디-, 트리- 또는 그 이상의 폴리에스테르 등을 들 수 있지만, 특정한 것으로 한정되는 것이 아니고, 또한 이들을 단독으로, 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 이러한 광중합성 단량체 중에서도 1분자 중에 2개 이상의 아크릴로일기 또는 메타크릴로일기를 갖는 다관능 단량체가 바람직하다.

[0054] 이 광중합성 단량체의 배합율은 상기 유기 결합제 100 질량부에 대해 20 내지 100 질량부가 적당하다. 광중합성 단량체의 배합량이 상기 범위보다 적은 경우, 조성물의 충분한 광경화성을 얻기 어려워지고, 한편 상기 범위를 초과하여 다량이 되면, 피막의 심부에 비해 표층부의 광경화가 빨라지기 때문에 경화 얼룩이 발생되기 쉬워진다.

[0055] 본 발명의 감광성 은페이스트는 광반응을 개시하는 성분으로서 광중합 개시제를 함유한다. 주로 자외선을 흡수하여 라디칼을 발생시키는 광중합 개시제의 구체적인 예로서는 벤조인, 벤조인메틸에테르, 벤조인에틸에테르, 벤조인이소프로필에테르 등과 같은 벤조인과 벤조인알킬에테르류; 아세토페논, 2,2-디메톡시-2-페닐아세토페논, 2,2-디에톡시-2-페닐아세토페논, 1,1-디클로로아세토페논 등과 같은 아세토페논류: 2-메틸-1-[4-(메틸티오)페닐]-2-모르폴리노프로판-1-온, 2-벤질-2-디메틸아미노-1-(4-모르폴리노페닐)-부타논-1 등과 같은 아미노아세토페논류; 2-메틸안트라퀴논, 2-에틸안트라퀴논, 2-t-부틸안트라퀴논, 1-클로로안트라퀴논 등과 같은 안트라퀴논류; 2,4-디메틸티오크산톤, 2,4-디에틸티오크산톤, 2-클로로티오크산톤, 2,4-디이소프로필티오크산톤 등과 같은 티오크산톤류; 아세토페논디메틸케탈, 벤질디메틸케탈 등과 같은 케탈류; 벤조페논 등과 같은 벤조페논류; 또는 크산톤류; (2,6-디메톡시벤조일)-2,4,4-헥실포스핀옥시드, 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)-페닐포스핀옥시드, 2,4,6-트리메틸벤조일디페닐포스핀옥시드, 에틸-2,4,6-트리메틸벤조일페닐포스페이트 등과 같은 포스핀옥시드류; 각종 퍼옥시드류 등을 들 수 있지만, 특정한 것으로 한정되는 것이 아니고, 또한 이들을 단독 또는 2종 이상 조합하여 사용할 수 있다.

[0056] 이 광중합 개시제의 페이스트 중의 배합율은 상기 유기 결합제 100 질량부당 1 내지 30 질량부가 적당하고, 바람직하게는 5 내지 20 질량부이다. 상기 범위보다 적은 경우, 페이스트의 충분한 광경화성을 얻기 어려워지고, 한편 상기 범위를 초과하여 다량이 되면, 광의 투과가 저해되어 심부의 광경화성을 얻기 어려워진다.

[0057] 또한, 보다 깊은 광경화 심도가 요구되는 경우, 필요에 따라 가시 영역에서 라디칼 중합을 개시하는 시바?스페셜티?케미칼즈사 제조의 이루가큐어 784 등과 같은 티타노센계 광중합 개시제, 류코(leuco) 염료 등을 경화 보조제로서 조합하여 사용할 수 있다.

[0058] 본 발명의 감광성 은페이스트에 함유되는 은분말은, 산화의 영향을 받지 않고, 450 내지 620 °C에서의 소성에 의해 페이스트에 우수한 도전성을 부여할 수 있는 것으로서 본 발명에서 선택된 도전 분말이다. 입자의 형상으로는 구상, 박편상, 텐드라이트상 등 여러가지의 것을 사용할 수 있지만, 특히 광특성이나 분산성을 고려하면 구상의 것을 사용하는 것이 바람직하다. 은분말의 평균 입경으로서는 마이크로트랙 등과 같은 레이저 회절 산란식 입도 분포 측정 장치 또는 레이저 도플러법을 이용한 입도 분포 측정 장치에 의한 측정으로 0.5 내지 5.0 μm 의 분말을 사용할 수 있다. 평균 입경이 0.1 μm 이하인 경우, 광의 투과성이 열악해져 고정밀 패턴이 나타내지기 어려워 바람직하지 않다. 한편, 평균 입경이 5 μm 를 초과하여 큰 경우, 라인 엣지의 직선성이 얻어지기 어렵기 때문에 바람직하지 않다. 비표면적으로서는 0.1 내지 2.0 m^2/g 의 것을 바람직하게 사용할 수 있다. 비표면적이 0.1 m^2/g 미만인 경우, 보존시에 침강을 일으키는 등과 같은 문제가 있기 때문에 바람직하지 않고, 한편 2.0 m^2/g 을 초과했을 경우, 흡유량이 커져 페이스트의 유동성이 손상되기 때문에 바람직하지 않다.

[0059] 이 은분말의 배합율은 감광성 은페이스트 100 질량부에 대해 45 내지 90 질량부가 적당하다. 도전성 분말의 배합율이 상기 범위보다 적은 경우, 이러한 페이스트를 이용하여 형성되는 도전체 패턴에서 충분한 도전성이 얻어지지 않고, 한편, 상기 범위를 초과하여 다량이 되면 기재와의 밀착성이 열악해지기 때문에 바람직하지 않다.

[0060] 또한, 색조를 조정할 목적으로 Fe, Co, Cu, Cr, Mn, Al, Ru 및 Ni 1종 또는 2종 이상을 주성분으로서 포함하는 금속 산화물 또는 복합 금속 산화물을 포함하는 흑색 안료, 사삼산화코발트(Co_3O_4), 산화루테튬, 란탄 복합 산화물 등과 같은 흑색 재료를 첨가할 수도 있다.

[0061] 추가로, 본 발명의 감광성 은페이스트에는 필요에 따라 보존 안정성을 확보하기 위한 인산, 인산에스테르, 카르복실산 함유 화합물 등과 같은 산성 화합물, 실리콘계, 아크릴계 등과 같은 소포?레벨링제, 유동성을 조정하기 위한 요변성 부여제, 피막의 밀착성 향상을 위한 실란 커플링제 등과 같은 기타 첨가제를 배합할 수도 있다. 또한, 추가로 필요에 따라 도전성 금속 가루의 산화를 방지하기 위한 공기 관용의 산화 방지제나, 보존시의 열

적 안정성을 향상시키기 위한 열중합 금지제, 소성시에 있어서의 기관과의 결합 성분으로서의 금속 산화물, 규소 산화물, 붕소 산화물, 저융점 유리 등과 같은 미립자를 첨가할 수도 있다. 또한, 소성 수축을 조정할 목적으로 실리카, 산화비스무스, 산화알루미늄, 산화티탄 등과 같은 무기 분말, 유기 금속 화합물, 금속 유기산염, 금속 알콕시드 등을 첨가할 수도 있다.

[0062] 본 발명의 감광성 은페이스트는, 상술한 바와 같은 필수 성분과 임의 성분을 소정의 비율로 배합하고, 3분 롤이나 블렌더 등과 같은 혼련기로써 균일 분산하여 얻어진다. 이렇게 해서 얻어진 본 발명의 감광성 은페이스트는, 예를 들면 이하와 같은 공정을 거쳐 기재 상의 도전체 패턴으로서 형성된다. 이러한 도전체 패턴은 플라즈마 디스플레이 패널의 전면 기관 및(또는) 배면 기관 등에 있어서의 전극 패턴으로서 바람직하게 사용할 수 있다.

[0063] (1) 우선, 본 발명의 감광성 은페이스트는 스크린 인쇄법, 바 코터, 블레이드 코터 등 적절한 도포 방법으로 기재, 예를 들면 플라즈마 디스플레이 패널(PDP)의 전면 기관이 되는 유리 기관 등에 도포하고, 이어서 지축 건조성을 얻기 위해 열풍 순환식 건조로나 원적외선 건조로 등으로, 예를 들면 약 60 내지 120 °C에서 5 내지 40 분 정도 건조시켜 유기 용매를 증발시켜 무접착(tack free)의 도막을 얻는다.

[0064] 여기서, 기재로서는 특정한 것으로 한정되는 것은 아니지만, 예를 들면 유리 기관이나 세라믹 기관 등과 같은 내열성 기관을 사용할 수 있다.

[0065] 또한, 페이스트를 미리 필름상으로 막을 제조할 수도 있고, 이 경우에는 기재 상에 필름을 적층할 수 있다.

[0066] (2) 이어서, 기재 상에 형성한 건조 도막을 패턴 노광하여 현상한다. 노광 공정으로서의 소정의 노광 패턴을 갖는 네가티브 마스크를 이용한 접촉 노광 또는 비접촉 노광이 가능하다. 노광 광원으로서의 할로겐 램프, 고압 수은등, 레이저광, 메탈할라이드 램프, 블랙 램프, 무전극 램프 등이 사용된다. 노광량으로서의 50 내지 1000 mJ/cm² 정도가 바람직하다.

[0067] 현상 공정으로서의 분무법, 침지법 등이 이용된다. 현상액으로서의 수산화나트륨, 수산화칼륨, 탄산나트륨, 탄산칼륨, 규산나트륨 등과 같은 금속 알칼리 수용액이나, 모노에탄올아민, 디에탄올아민, 트리에탄올아민 등과 같은 아민 수용액, 특히 약 1.5 질량% 이하 농도의 희석 알칼리 수용액이 바람직하게 사용되지만, 조성물 중의 카르복실기 함유 수지의 카르복실기가 비누화되어, 미경화부(미노광부)가 제거될 수 있고, 상기한 바와 같은 현상액으로 한정되는 것은 아니다. 또한, 현상 후에 불필요한 현상액의 제거를 위해 수세나 산 중화를 실시하는 것이 바람직하다.

[0068] (3) 또한, 얻어진 감광성 은페이스트의 패턴을 소성하여 페이스트 중에 포함되는 유기분을 탈결합제함으로써 소정의 도전체 패턴을 얻는다.

[0069] <실시예>

[0070] 이하, 본 발명을 실시예에 기초하여 구체적으로 설명하지만, 본 발명이 하기 실시예로 한정되는 것은 아니다. 또한, 이하에서 "부"는 특별히 언급되지 않는 한 모두 질량부이다.

[0071] (유기 결합제의 합성예)

[0072] 온도계, 교반기, 적하 깔때기, 및 환류 냉각기를 구비한 플라스크에 용매로서 디에틸렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 및 촉매로서 아조비스이소부티로니트릴을 넣고, 질소 분위기하에 80 °C로 가열하고, 메타크릴산 및 메틸메타크릴레이트를, 메타크릴산 : 0.4 mol, 메틸메타크릴레이트 : 0.6 mol의 몰비로 혼합한 단량체를 약 2 시간에 걸쳐 적하하고, 추가로 1 시간 교반한 후, 온도를 115 °C로 상승시키고 실험시켜 수지 용액을 얻었다.

[0073] 이 수지 용액을 냉각한 후, 촉매로서 브롬화테트라부틸암모늄을 사용하고, 95 내지 105 °C, 30 시간의 조건으로 부틸글리시딜에테르 0.4 mol을, 얻어진 수지의 카르복실기의 동일한 양과 부가 반응시키고 냉각하였다.

[0074] 또한, 얻어진 수지의 OH기에 대해 95 내지 105 °C, 8 시간의 조건으로 테트라히드로프탈산 무수물 0.26 mol을 부가 반응시키고, 냉각한 후 추출하여 고형분 55 %의 유기 결합제 A를 얻었다.

[0075] (조성물에 1 내지 5, 및 비교 조성물에 1 내지 4)

[0076] 상기한 바와 같이 하여 얻어진 유기 결합제 A를 사용하고, 유리 조성물로서 하기 표 1에 나타난 유리 분말 A와 함께 이하에 나타난 조성비로 배합하여 교반기로 교반한 후, 3분 롤밀로 밀링(milling)하고 페이스트화를 실시

하여, 감광성 은페이스트(조성물에 1)를 제조하였다. 또한, 유리 분말 A 대신에 하기 표 1에 나타난 유리 분말 B 내지 H를 22 내지 55부의 범위로 사용하여 조성물에 2 내지 5, 및 비교 조성물에 1 내지 4를 제조하였다. 또한, 이들 유리 분말 A 내지 H는 레이저 회절 산란식 입도 분포 측정 장치 LMS-30((주)세이신 긴교 제조)으로 측정한 평균 입경이 1.2 내지 3.4 μm 의 범위에 있는 것을 사용하였다.

표 1

	유리 분말A (본 발명)	유리 분말B (본 발명)	유리 분말C (본 발명)	유리 분말D (본 발명)	유리 분말E (비교예)	유리 분말F (비교예)	유리 분말G (비교예)	유리 분말H (비교예)
Bi_2O_3	-	68	44	71	-	53	58	49
Pb_2O_3	70	-	-	-	60	-	-	-
B_2O_3	1.5	5	5	5	20	5	15	15
ZnO	-	6	11	4	-	18	11	4
SiO_2	23	13	20	12	15	12	4	12
BaO	4	6	20	5	-	12	12	20
Al_2O_3	1.5	2	-	-	5	-	-	-
SP(°C)	524	519	517	490	525	550	508	572

(조성물에 1)

유기 결합제 A	180.0 부
트리메틸올프로판트리아크릴레이트	45.0 부
2-벤질-2-디메틸아미노-1-(4-모르폴리노페닐)-부타논-1	10.0 부
이소프로필티오크산톤	1.0 부
디프로필렌글리콜모노메틸에테르	90.0 부
은분말 A*	550.0 부
유리 분말 A	38.5 부
인산에스테르	2.0 부
소포제(BYK-354: 빅케미?재팬(주))	1.0 부

- [0088] * 평균 입경(레이저 회절 산란식 입도 분포 측정 장치: 마이크로트랙 HRA로 측정)이 2.0 μm 이고, 비표면적(BET 1점법으로 측정)이 0.42 m^2/g 인 것을 사용하였다.
- [0089] 이와 같이 하여 얻어진 조성물에 1 내지 5, 및 비교 조성물에 1 내지 4의 각 감광성 도전 페이스트에 대해, 절연 저항치, 텐트라이트 발생의 유무를 검출함으로써 마이그레이션 특성을 평가하였다. 그 평가 방법은 이하와 같았다.
- [0090] 시험편 제조:
- [0091] 유리 기판 상에 평가용의 각 감광성 은페이스트를 180 메쉬의 폴리에스테르 스크린을 이용하여 전체 면에 도포하고, 이어서 열풍 순환식 건조로에서 90 $^{\circ}\text{C}$ 로 20 분간 건조하여 지축 건조성이 양호한 도막을 형성하였다. 이어서, 광원으로서 메탈할라이드 램프를 이용하고, 네가티브 마스크를 통해 건조 도막상의 적산 광량이 300 mJ/cm^2 가 되도록 패턴 노광한 후, 액체 온도 30 $^{\circ}\text{C}$ 의 0.5 질량% Na_2CO_3 수용액을 이용하여 현상하고 수세하였다. 이어서, 이와 같이 하여 도막 패턴이 형성된 기판을 공기 분위기하에 5 $^{\circ}\text{C}/\text{분}$ 에서 570 $^{\circ}\text{C}$ 로 승온시키고, 570 $^{\circ}\text{C}$ 에서 30 분간 소성하여 도전체 패턴을 형성한 시험편을 제조하였다.
- [0092] (절연 저항치)
- [0093] L/S=120/80 μm 의 빗형 패턴으로 노광·현상하여 패턴화를 실시하고, 소성까지 실시하여, 그 패턴에 UV 경화형의 방습제를 도포·경화하여 평가편을 제조하였다. 그 후, 65 $^{\circ}\text{C}$, 95 % RH의 항온 고습 조내에 DC 80V 인가하면서 144 시간 처리하고, 처리 후의 절연 저항치를 측정하여 절연성의 열화를 평가하였다. 그 절연 저항치는 인가 전압 500 V에서 1 분 후의 측정치이었다.
- [0094] (텐트라이트 평가)
- [0095] 절연성 열화의 평가를 실시한 시험편의 평가 후의 빗형 전극간의 은 텐트라이트의 발생 유무를 확인하였다.
- [0096] 이들 평가 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

표 2

	조성물예 1	조성물예 2	조성물예 3	조성물예 4	조성물예 5	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4
유리 분말	A	B	C	D	D	E	F	G	H
은분말에 대한 유리 함량 (질량%)	7	7	7	4	10	7	7	7	7
절연 저항(Ω)	7.8×10^{-12}	6.4×10^{-12}	8.0×10^{-12}	5.6×10^{-12}	8.3×10^{-12}	3.6×10^{-4}	3.7×10^{-4}	2.0×10^{-7}	4.8×10^{-7}
네프트라이트 발생의 유무	없음	없음	없음	없음	없음	있음	있음	있음	있음

표 2로부터, 본 발명에 관한 은페이스트는 고정밀 도전체 패턴에 이용했을 경우에도 마이그레이션 특성이 우수하다는 것을 알 수 있었다.

발명의 효과

본 발명에 의해, 고정밀 전극 패턴에 이용했을 경우에도 마이그레이션 특성(마이그레이션 억제 효과)이 우수한 감광성 은페이스트의 제공이 가능해졌다. 그 결과, 본 발명의 은페이스트는 플라즈마 디스플레이 용도로서 유효하다.