(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。Int. Cl.[7]
G03F 7/004

(45) 공고일자 2005년05월16일
(11) 등록번호 10-0489741
(24) 등록일자 2005년05월06일

(21) 출원번호 10-2000-0039107
(22) 출원일자 2000년07월08일

(65) 공개번호 10-2001-0049747
(43) 공개일자 2001년06월15일

(30) 우선권주장 99-194111 1999년07월08일 일본(JP)

(73) 특허권자 도오꾜오까고오교 가부시끼가이샤
일본국 가나가와껭 가와사끼시 나까하라구 나까마루꼬 150반찌

(72) 발명자 다까나시히로시
일본도꾜도오따꾸니시로꾸고1쵸메24-11

사또요시미
일본가나가와껭요꼬하마시아오바꾸아자미노미나미3쵸메9-5

오바따다께까즈
일본가나가와껭나까군니노미야마찌야마니시939-4

(74) 대리인 특허법인코리아나

심사관 : 김현숙

(54) 무기 피막 형성용 조성물 및 무기 피막 형성 방법

요약

본 발명은 (A) 감광제, (B) 분말 및 (C) 질산염을 포함하여 이루어지고, 상기 (C) 질산염은 질산의 비금속염, 질산철 및 질산세륨 중에서 선택되는 적어도 1 종인 것을 특징으로 하는 무기 피막 형성용 조성물 및 무기 피막 형성 방법을 제공하는 것이다. 본 발명에 의하면, 도전성 피막, 절연성 피막, 광흡수성 피막, 형광체 피막 등의 각종 무기 피막을 저온 소성 프로세스로 형성하는 것이 가능하다.

대표도

도 1

색인어

무기 피막

명세서

도면의 간단한 설명

도 1 은 중크롬산염 첨가량과 PVA 분해 온도의 관계를 나타낸다.

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 무기 피막 형성용 조성물 및 무기 피막 형성 방법에 관한 것으로, 특히, CRT 용 유리 패널상에 형광체 패턴을 형성하는데 적합한 무기 피막 형성용 조성물 및 무기 피막 형성 방법에 관한 것이다.

기판상에 원하는 패턴의 무기 피막을 형성할 경우, 일반적으로 폴리비닐 알코올 (PVA) 등의 유기 중합체 화합물, 중크롬산염 등의 감광제, 각종 분체 (도전성, 절연성, 광흡수성 또는 형광성 등의 성질을 나타내는 분체), 추가로 분산제 등을 혼합한 슬러리 형상의 무기 피막 형성용 조성물이 사용되고 있다. 또한, 일반적으로 이 조성물은 네거티브형 감광성 조성물이다.

그리고, 이 슬러리 형상의 조성물을 기판상에 도포, 건조시킨 후, 마스크를 통한 방사선의 선택적 노광에 의해 광경화 반응을 실시하여, 미노광부를 물이나 알칼리 수용액 등으로 제거함으로써 광경화 패턴을 형성하고, 그 후, 광경화 패턴중의 유기 성분을 가열 처리에 의해 열분해 제거하여, 기판상에 원하는 패턴의 무기 피막을 형성하고 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

그러나, 상기 조성물을 사용한 무기 피막의 형성에 사용하는 중크롬산염은 극독물의 6 가 크롬이기 때문에, 환경 오염의 문제를 안고 있어, 6 가 크롬을 사용하지 않는 무기 피막의 형성 방법이 요구되고 있다. 6 가 크롬을 사용하지 않는 무기 피막 형성 방법으로는, 일본 공개 특허 공보 평11-24241 호, 동공보 평10-83077 호, 동공보 평8-146598 호, 동공보 평6-202316 호, 동공보 평11-84646 호, 동공보 평8-227153 호, 동공보 평8-315634 호, 동공보 평8-50811 호, 동공보 평8-315637 호, 동공보 소63-64953 호, 동공보 소61-158861 호, 동공보 평2-25847 호 등에 각종 제안되고 있다.

그러나, 상기 종래 기술에 사용되고 있는 재료는 광경화 패턴중의 유기 성분을 열분해 제거할 때, 500 ℃ 를 초과하는 고온을 필요로 하여, 프로세스상의 문제에서, 열분해 온도의 저온화가 요구되었다.

또한, 중크롬산염을 사용한 종래의 감광성 조성물은 열분해 온도가 400～500 ℃ 정도로, 실용화를 위해서는, 이것과 동일한 정도의 온도에서 열분해하는 무기 피막 형성용 조성물이 요망된다.

따라서, 본 발명의 목적은 도전성 피막, 절연성 피막, 광흡수성 피막 또는 형광체 피막 등의 각종 무기 피막을 저온 소성 프로세스로 형성할 수 있는 무기 피막 형성용 조성물 및 무기 피막 형성 방법을 제공하는 것으로, 특히 500 ℃ 이하의 저온에서 무기 피막을 형성할 수 있는 무기 피막 형성용 조성물 및 무기 피막 형성 방법을 제공하는 것에 있다.

발명의 구성 및 작용

본 발명자들은 PVA-중크롬산염계의 무기 피막 형성용 조성물을 사용하여 형성한 광경화 패턴중의 유기 성분을 500 ℃ 이하의 저온에서 분해 제거할 수 있다는 성질은, 중크롬산염이 열분해를 촉진하는 작용을 갖고 있다는 지견을 얻었다.

즉, 중크롬산염의 첨가량이 많아짐에 따라 광경화 패턴중의 유기 성분의 분해 온도가 낮아지는 것을 시험으로 밝혀내, 중크롬산염에 열분해 촉진 작용이 있는 것을 확인하였다.

중크롬산염 첨가량과 PVA 분해 온도의 관계를 나타낸 도 1 을 참조하여 설명한다. 중크롬산염 첨가량이 0 인 경우, PVA 의 분해 온도는 약 570 ℃ 이지만, 중크롬산염의 첨가량이 증가하면 광경화후의 PVA 의 열분해 온도가 저하되어, 10 중량부의 첨가에서는 약 430 ℃ 까지 열분해 온도가 저하되고 있다.

본 발명자들은 이 중크롬산염의 열분해 촉진 효과와 동등한 효과를 나타내는 재료에 대하여 예의 검토한 결과, 의외로 질산염과 유기산의 금속염에 우수한 열분해 촉진 작용이 존재하는 것을 발견하고, 본 발명을 완성할 수 있었다.

또한, 질산염과 유기산의 금속염을 혼합하여 사용함으로써, 더욱 열분해 온도를 저온화시킬 수 있는 것을 발견하였다.

즉, 본 발명은 (A) 감광제, (B) 분말 및 (C) 질산염을 포함하여 이루어지고, 상기 (C) 질산염은 질산의 비금속염, 질산철 및 질산세륨 중에서 선택되는 적어도 1 종인 것을 특징으로 하는 무기 피막 형성용 조성물을 제공하는 것이다.

또한, 본 발명은 (D) 유기산의 금속염을 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 상기 무기 피막 형성용 조성물을 제공하는 것이다.

또한, 본 발명은 조성물에 함유되는 고형분에 대하여, (A) 성분 4～24 중량%, (B) 성분 70～95 중량%, (C) 성분 0.1～20 중량% 인 것을 특징으로 하는 상기 무기 피막 형성용 조성물을 제공하는 것이다.

또한, 본 발명은 (C) 성분이 질산철 및 질산세륨 중에서 선택되는 적어도 1 종을 포함하는 것을 특징으로 하는 상기 무기 피막 형성용 조성물을 제공하는 것이다.

또한, 본 발명은 (A) 감광제, (B) 분말 및 (D) 유기산의 철염을 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 무기 피막 형성용 조성물을 제공하는 것이다.

또한, 본 발명은 조성물에 함유되는 고형분에 대하여, (A) 성분 4～24 중량%, (B) 성분 70～95 중량%, (D) 성분 0.1～20 중량% 인 것을 특징으로 하는 상기 무기 피막 형성용 조성물을 제공하는 것이다.

또한, 본 발명은 상기 무기 피막 형성용 조성물을 기판상에 도포하고, 건조시키는 공정과, 형성된 건조 피막중의 유기 성분을 500 ℃ 이하에서 열분해 제거하는 공정을 갖는 무기 피막 형성 방법을 제공하는 것이다. 또한, 일본 공개 특허 공보 평11-116947 호에는, 자외선 조사에 의해 청색으로 발광하는 무기 형광체와 구리 또는 구리 화합물을 함유한 형광체 조성물이 기재되어 있으나, 본 발명에서 사용하는 (C) 및 (D) 성분을 조금도 개시하고 있지 않다.

(발명의 실시 형태)

(A) 감광제

(A) 감광제로는, 방사선의 조사에 의해 중합 반응이나 가교 반응 등을 발생시켜, 무기 피막 형성용 조성물이 현상액 (물, 알칼리성 수용액, 산성 수용액, 용제, 물-용제 혼합액 등) 에 대하여 불용화하는 재료이면 된다.

이와 같은 재료로는, 종래부터 감광제로서 알려져 있는 디아조계 감광제, 아지드계 감광제 (일본 공개 특허 공보 평6-65415 호, 동공보 평8-334895 호, 동공보 평7-72620 호, 동공보 평7-234504 호), 스틸바조륨계 감광제 (일본 공개 특허 공보 소55-135834 호, 동공보 평5-5990 호), 스티릴피리듐계 감광제 (일본 공개 특허공보 평5-92955 호, 동공보 평4-51046 호), 스티릴퀴놀리늄계 감광제 (일본 공개 특허 공보 평4-51046 호), 피리듐일리드계 감광제 (일본 공개 특허 공보 평4-8706 호), 광중합 개시제와 불포화기 함유 화합물로 이루어지는 감광성 성분 (일본 공개 특허 공보 평8-160612 호, 동공보 평8-328249 호, 동공보 평7-319160 호) 등을 들 수 있다. (A) 성분은 조성물에 함유되는 고형분에 대하여, 4～24 중량% 정도 사용된다.

(B) 분말

(B) 분말로는, 특별히 한정은 없고, 형성하고자 하는 무기 피막의 패턴의 종류에 따라, 도전성, 절연성 (유전성), 광흡수성 또는 형광성 등의 성질을 나타내는 재료가 사용된다.

도전성을 갖는 재료로는, 종래부터 알려져 있는 바와 같은 Ag, Cu, Ni, Au, Pd, Al, Ir, Ru, Rh, Re, Os 및 Pt 등의 도전성 금속 분말, 또는 이들의 도전성 금속 산화물 분말을 들 수 있다. 이들은 단독, 합금 또는 혼합 분말로 한 것을 사용할 수 있다.

절연성 (유전성) 을 갖는 재료로는, 예를 들면 세라믹 고체의 미립자를 적용할 수 있다. 산화물로는, 알루미나, 산화티탄, 티탄산바륨, 페라이트, 이쓰트리아, 지르코니아, 무라이트 등을 들 수 있다. 탄화물로는, 탄화규소, 탄화텅스텐, 탄화지르코늄, 탄화티탄, 탄화탄탈 등을 들 수 있다. 질화물로는, 질화규소, 질화붕소, 질화알루미늄, 질화지르코늄, 질화티탄 등을 들 수 있다. 붕화물로는, 붕화알루미늄, 붕화티탄, 붕화지르코늄, 붕화탄탈, 붕화텅스텐 등을 들 수 있다. 수산화물로는, 수산화알루미늄 등을 들 수 있다.

광흡수성을 갖는 재료로는, 카본 블랙, 카본 리파인드 및 카본 나노 튜브와 같은 탄소계 안료외에, 철흑, 코발트 블루, 산화아연, 산화티탄 및 산화크롬과 같은 금속 산화물 안료, 황화아연과 같은 황화물 안료, 프탈로시아닌계 안료, 금속의 황산염, 탄산염, 규산염 및 인산염, 그리고 알루미늄 분말, 청동 분말, 아연 분말을 예시할 수 있다. 또한, 유기 안료로는, 예를 들면 나프톨그린 B 와 같은 니트로소 안료, 니트로 안료, 볼드-10B, 레이크레드 4R 및 크로모프탈 레드와 같은 아조 또는 아조 레이크 안료, 피코크 블루 레이크 및 로다민 레이크와 같은 레이크 안료, 프탈로시아닌 블루와 같은 프탈로시아닌 안료, 티오인디고 레드 및 인더트론 블루와 같은 스렌 안료, 크나클리돈 안료, 크나클리딘 안료 및 이소인드리논 안료를 들 수 있다. 이와 같은 안료에 추가로, 흡광성을 높이기 위해 염료를 동시에 구비하여도 상관없다.

형광성을 갖는 재료로는, 무기 또는 유기 형광 발광 화합물의 어느 것이나 사용할 수 있다. 무기 형광 발광 화합물로는, ZnS : Ag, $MgWO_4$, $CaWO_4$, $(Ca,Zn)(PO_4)_2$: Ti^+, $Ba_2P_2O_7$: Ti, $BaSi_2O_5$: Pb^{2+}, $Sr_2P_2O_7$: Sn^{2+}, $SrFB_2O_{3.5}$: Eu^{2+}, $MgAl_{16}O_{27}$: Eu^{2+}, 텅스텐산염, 황산염과 같은 무기산 염을 예시할 수 있다. 또한, 유기 형광 발광 화합물로는, 아크리딘 오렌지, 아미노아크리딘, 크나크린, 아닐리노나프탈렌술폰산 유도체, 안스로일옥시스테아린산, 오라민O, 클로로테트라시클린, 메로시아닌, 1,1'-디헥실-2,2'-옥사카르보시아닌과 같은 시아닌계 색소, 단실술포아미드, 단실코린, 단실가락시드, 단실트리딘, 단실클로라이드와 같은 단실클로라이드 유도체, 디페닐헥사트리엔, 에오신, ε-아데노신, 에티듐브로미드, 플루오세린, 포마이신, 4-벤조일아미드-4'-아미노스틸벤-2,2'-술폰산, β-나프틸 3 인산, 옥소놀 색소, 파리나인산 유도체, 페릴렌, N-페닐나프틸아민, 피렌, 사프라닌O, 플루오레세인이소시아네이트, 7-클로로니트로벤조-2-옥사-1,3-디아졸, 단실아질리딘, 5-(요오드아세트아미드에틸)아미노나프탈렌-1-술폰산, 5-요오드아세트아미드플루오레세인, N-(1-아닐리노나프틸4)말레이미드, N-(7-디메틸-4-메틸크마닐)말레이미드, N-(3-피렌)말레이미드, 에오신-5-요오드아세트아미드, 플루오레세인머큐리아세테이트, 2-[4'-(2''-요오드아세트아미드)]아미노나프탈렌-6-술폰산, 에오신, 로다민 유도체 등을 들 수 있다.

(B) 분말은 조성물에 포함되는 고형분에 대하여, 70～95 중량% 의 범위에서 사용하는 것이 패턴 형성상 바람직하다. 또한, 도전성 금속 분말의 평균 입자경은 0.5～25 ㎛ 가 바람직하다.

(C) 질산염

본 발명에서는 (C) 질산염을 첨가함으로써, 광경화 패턴중의 유기 성분의 분해 온도를 저온화시키는 효과 (이하, 간단히 저온화 효과라 함) 를 나타낸다.

(C) 질산염으로는, 질산암모늄, 질산히드록실암모늄, 질산히드라진, 질산칼슘 등의 비금속염, 질산철, 질산세륨을 들 수 있고, 그 중에서도 질산철 및 질산세륨이 저온화 효과가 우수하여 바람직하다.

또한, 질산철 및 질산세륨은 병용할 수 있다. 또한, 질산의 금속염과 비금속염을 적당히 혼합하여 사용할 수도 있다.

이와 같은 경우의 질산철 및/또는 질산세륨의 배합량은 질산의 비금속염에 대하여, 대략 10~300 중량%, 특히 100~250 중량% 인 것이 바람직하다.

(C) 성분의 배합 비율은 상기 (A)~(B) 성분의 조성 및 질산염의 종류에도 의존하지만, 조성물에 함유되는 고형분에 대하여, 질산염을 0.1~20 중량%, 특히 0.2~5 중량% 가 바람직하다.

(D) 유기산의 금속염

본 발명에서는 (C) 성분과 동일하게 (D) 유기산의 금속염을 첨가함으로써, 저온화 효과를 나타낸다.

(D) 유기산의 금속염으로는, 예를 들면 포름산, 아세트산, 프로피온산, 부티르산 등의 1 염기산, 옥살산, 말론산, 숙신산, 글루탈산, 아디프산 등의 2 염기산, 말산, 타르타르산, 시트르산, 글루콜산, 젖산 등의 옥시카르복실산, 피르빈산, 아세트아세트산, 레뷸린산 등의 케토산의 금속염, 예를 들면 세륨, 크롬염 등을 들 수 있고, 특히 철을 함유하는 금속염이 바람직하다. (D) 유기산의 금속염은 본 발명의 조성물에 대한 상용성이 (C) 질산염에 비하여 높고, 또 중성에 가까운 재료이기 때문에 보존 안정성이 우수하여 바람직하다.

본 발명에서는 (D) 유기산의 금속염과 상기 (C) 질산염을 혼합하여 사용하면, 저온화 효과를 더욱 촉진시키는 효과가 있어 바람직하다. 또한, (C) 성분을 사용하지 않은 경우에는 (D) 성분은 유기산의 철염이어야 한다.

(C) 성분이 질산의 비금속염인 경우, (D) 성분의 배합량은 (C) 성분에 대하여, 대략 10~300 중량%, 특히 100~250 중량% 가 바람직하고, 또한 (C) 성분이 질산철 또는 질산세륨 및 질산의 비금속염의 혼합계인 경우, (C) 성분과 (D) 성분의 합계량이 질산의 비금속염에 대하여, 대략 10~300 중량%, 특히 100~250 중량% 인 것이 바람직하다.

상기의 어느 경우에서도, 금속염의 배합량이 비금속염에 대하여, 10 중량% 미만이면 상기의 저온 효과가 낮고, 또한 300 중량% 를 초과하면 무기 피막의 형성 패턴의 도전성, 절연성 또는 형광체의 발색 등에 악영향을 미치는 경향이 높아진다.

(D) 성분의 배합 비율은 상기 (A)~(B) 성분의 조성 및 유기산의 금속염의 종류에도 의존하지만, 조성물에 함유되는 고형분에 대하여, 유기산의 금속염을 0.1~20 중량%, 특히 0.2~5 중량% 가 바람직하다.

그 외의 성분

본 발명의 조성물에는, 필요에 따라 일반적으로 공지의 첨가제, 예를 들면 유기 중합체 화합물, 열중합 금지제, 증감제, 기판과의 접착성 향상제, 계면 활성제, 분말의 침전 방지제 (대전제, 분산제) 등을 본 발명의 목적을 손상시키지 않는 범위에서 첨가할 수 있다.

본 발명의 조성물에는, 유기 중합체 화합물을 함유시킬 수 있다. 이 유기 중합체 화합물은 도막 형성성의 향상에 기여한다.

유기 중합체 화합물로는, 특히 한정되는 것이 아니라, 본 발명의 무기 피막 형성용 조성물을 기판상에 도포, 건조시킨 후, 양호한 건조 피막을 형성할 수 있어, 현상액에 대하여 용해성을 갖는 화합물이면 되지만, 현상액으로는 작업 환경상의 점에서, 수계 현상액이 바람직하게 사용되고 있기 때문에, 피막 형성용 중합체 재료도 물, 알칼리 수용액, 또는 물과 알코올 등의 혼합 용매 등에 가용인 재료인 것이 바람직하다. 따라서, 바람직하게는 본 발명에 사용되는 유기 중합체 화합물은 수용성 중합체, 알칼리 가용성 중합체 및 알코올 가용성 중합체 등이 예시된다.

예를 들면, 수용성 중합체는 물, 즉 pH 5~8 정도의 물에 용해되는 중합체이면, 특별히 한정되지 않고 사용할 수 있다. 구체적으로는, 폴리비닐알코올, N-메틸올아크릴아미드 부가 폴리비닐알코올, 변성 폴리비닐알코올 (폴리비닐알코올·폴리아크릴레이트 블록 공중합체, 무수 아크릴산을 반응시킨 변성 폴리비닐알코올, 그래프트화 폴리비닐알코올 등), 카르복시알킬셀룰로오스, 술폰산소다기를 갖는 폴리아미드, 에테르 결합을 갖는 폴리아미드, 염기성 질소 또는 암모늄염형 질소를 갖는 폴리아미드, 폴리비닐피롤리돈 등을 들 수 있으나, 이들에 한정되는 것은 아니다. 그 중에서도, 폴리비닐알코올이 비교적 저렴하기 때문에 적합하게 사용된다. 수용성 중합체는 1 종만을 사용하여도 되고, 또는 2 종 이상을 조합하여 사용하여도 된다.

또한, 알칼리 가용성 중합체는 pH 8 정도 이상의 알칼리 수용액에 용해 또는 분산형의 중합체이면 특별히 한정되지 않고 사용할 수 있고, 예를 들면 -COOH, $-PO_3H_2$, $-SO_3H$, $-SO_2NH_2$, $-SO_2NH-SO_2-$ 및 $SO_2-NH-CO-$ 등의 기를 포함하는 중합체를 들 수 있다.

이와 같은 중합체로는, 구체적으로 무수 말레인산 변성 폴리부타디엔, 카르복실기 함유 스티렌부타디엔 공중합체, 말레인산에스테르 수지, β-메타크릴로일옥시에틸-N-(p-트리술포닐)-카르바메이트의 중합체, 및 이들 중합체를 구성하는 단량체에 유사한 단량체와 다른 단량체와의 공중합체, 아세트산비닐/크로톤산 공중합체, 스티렌/무수 말레인산 공중합체, 메타크릴산에스테르/메타크릴산 공중합체, 메타크릴산/스티렌/아크릴로니트릴 공중합체 및 셀룰로오스아세테이트프탈레이트 등을 들 수 있으나, 이들에 한정되는 것은 아니다. 그 중에서도, 셀룰로오스 아세테이트가 투명성, 용해성의 점에서 바람직하게 사용된다. 알칼리 가용성 중합체는 1 종만을 사용하여도 되고, 또는 2 종 이상을 조합하여 사용하여도 된다.

또한, 알코올 가용성 중합체는 바람직하게는 폴리아크릴산, 폴리메타크릴산 및 알코올 가용성 나일론 등을 들 수 있다. 알코올 가용성 나일론으로는, 구체적으로 8 나일론, 6 나일론/66 나일론, 6 나일론/66 나일론/610 나일론, 6 나일론/66 나일론/610 나일론/612 나일론, 4,4'-디아미노디시클로헥실메탄/헥사메틸렌디아민/아디프산/ε-카프로락탐 공중합체 등을 예시적으로 들 수 있으나, 이들에 한정되는 것은 아니다. 그 중에서도, 폴리아크릴산, 폴리메타크릴산, 8 나일론, 4,4'-디아미노디시클로헥실메탄/헥사메틸렌디아민/아디프산/ε-카프로락탐 공중합체 등이 투명성, 용해성의 점에서 바람직하게 사용된다. 알코올 가용성 중합체는 1 종만을 사용하여도 되고, 또는 2 종 이상을 조합하여 사용하여도 된다. 유기 중합체 화합물은 조성물에 포함되는 고형분에 대하여, 0.5～20 중량% 정도 사용된다.

또한, 본 발명의 조성물은 상기 (A)～(D) 성분, 및 필요에 따라 첨가되는 그 외의 성분을 용제와 혼합하여 도포액의 형태로 사용하는 것이 바람직하다. 용제로는, 물, 알코올, 에테르, 에스테르 등을 들 수 있고, 그 중에서도 물, 알코올, 물-알코올 혼합 용제 등이 작업 환경상의 점에서 바람직하다.

무기 피막 형성 방법

본 발명의 무기 피막의 형성 방법의 일례로서, 컬러 CRT (음극선관) 를 위한 형광 패턴의 형성 방법을 이하에 서술한다.

블랙 매트릭스 패턴이 형성된 유리 패널 내면에 본 발명의 조성물을 도포, 건조시켜 건조 피막을 형성한다.

이어서, 새도우 마스크를 통한 방사선의 선택적 노광을 실시한 후, 물 등의 현상액을 사용하여 미노광부를 제거하여, 도트 또는 스트라이프 형상의 광경화 패턴을 형성한다. 이 광경화 패턴의 형성 공정을, 빨강 (R), 초록 (G), 파랑 (B) 의 형광체마다 반복 실시하여, 형광체 3 색의 광경화 패턴을 작성한 후, 상기 광경화 패턴중의 유기 성분이 분해하는 온도 조건, 예를 들면 500 ℃ 이하에서 가열 처리하여, 형광체 패턴을 형성한다.

실시예

이하, 본 발명을 실시예 및 비교예에 의해 더욱 설명하는데, 이들에 의해 조금도 한정되지 않는다.

표 1

(비교예)

·(A) 성분 : 광중합 개시제 + 불포화기 함유 화합물 18.04 중량부

[광중합 개시제 : 벤질디메틸케탈 (0.04 중량부),

불포화기 함유 화합물 : 펜타에리트리톨 트리아크

릴레이트 (18.0 중량부)]

·(B) 성분 : 청색 형광체 80.0 중량부

[제품명 : P22-HCB1 (카세이오프토닉스(주) 제),

ZnS : Ag 분말 (평균 입자경 7～10 ㎛)]

·유기 중합체 화합물 : 폴리메타크릴산 (중합도 2000) 2.0 중량부

·열중합 금지제 : 히드로퀴논모노메틸에테르 0.0017 중량부

·용매 : 물-메탄올 혼합 용매 100.0 중량부

[물 : 메탄올 = 60 : 40 (중량비)]

상기의 조성으로 이루어지는 네거티브형 감광성 조성물인 무기 피막 형성용 조성물을 300 rpm 으로 회전하는 유리 패널상에 적가하여 도포하고, 70 ℃ 에서 5 분간 건조시켜, 두께 14 ㎛ 의 건조 피막을 형성하였다.

이어서, 1 ㎾ 의 초고압 수은 등으로 새도우 마스크를 통한 선택적 노광을 실시하여, 수현상, 건조를 실시하여 광경화 패턴을 형성하였다.

광경화 패턴의 일부를 샘플링하여, 열중량 분석 (TG) 을 실시한 결과, 유기 성분의 열분해 온도는 561 ℃ 였다.

또한, 상기 열분해 온도는 유기 성분의 열분해에 따른 중량 감소후, TG 곡선의 경사가 대략 0 으로 된 때의 온도로 하였다. 상기 광경화 패턴을 500 ℃ 에서 10 분간 소성한 바, 얻어진 형광체 패턴은 갈색으로서, 유기 성분이 완전히 분해되어 있지 않은 것을 알 수 있었다.

(실시예 1)

비교예에 기재된 네거티브형 감광성 조성물에 (C) 성분으로서 질산 제 2 철을 0.41 중량부 첨가한 것 이외에는, 비교예와 동일한 방법으로 광경화 패턴을 형성하여, 비교예와 동일한 방법으로 광경화 패턴중의 유기 성분의 열분해 온도를 측정하였다.

그 결과, 유기 성분의 열분해 온도는 475 ℃ 였다. 또한, 광경화 패턴을 475 ℃ 에서 10 분간 소성한 바, 얻어진 형광체 패턴은 백색으로서, 유기 성분이 완전히 분해되어 있는 것을 알 수 있었다.

(실시예 2)

비교예에 기재된 네거티브형 감광성 조성물에 (C) 성분으로서 질산 암모늄을 0.45 중량부 및 질산 제 2 철을 0.9 중량부 첨가한 것 이외에는, 비교예와 동일한 방법으로 광경화 패턴을 형성하여, 비교예와 동일한 방법으로 광경화 패턴중의 유기 성분의 열분해 온도를 측정하였다.

그 결과, 유기 성분의 열분해 온도는 437 ℃ 였다. 또한, 광경화 패턴을 437 ℃ 에서 10 분간 소성한 바, 얻어진 형광체 패턴은 백색으로서, 유기 성분이 완전히 분해되어 있는 것을 알 수 있었다.

(실시예 3)

비교예에 기재된 네거티브형 감광성 조성물에 (D) 성분으로서 시트르산철 암모늄을 1.46 중량부 첨가한 것 이외에는, 비교예와 동일한 방법으로 광경화 패턴을 형성하여, 비교예와 동일한 방법으로 광경화 패턴중의 유기 성분의 열분해 온도를 측정하였다.

그 결과, 유기 성분의 열분해 온도는 494 ℃ 였다. 또한, 광경화 패턴을 494 ℃ 에서 10 분간 소성한 바, 얻어진 형광체 패턴은 백색으로서, 유기 성분이 완전히 분해되어 있는 것을 알 수 있었다.

(실시예 4)

비교예에 기재된 네거티브형 감광성 조성물에 (C) 성분으로서 질산 암모늄을 0.45 중량부, (D) 성분으로서 시트르산철 암모늄을 0.9 중량부 첨가한 것 이외에는, 비교예와 동일한 방법으로 광경화 패턴을 형성하여, 비교예와 동일한 방법으로 광경화 패턴중의 유기 성분의 열분해 온도를 측정하였다.

그 결과, 유기 성분의 열분해 온도는 450 ℃ 였다. 또한, 광경화 패턴을 450 ℃ 에서 10 분간 소성한 바, 얻어진 형광체 패턴은 백색으로서, 유기 성분이 완전히 분해되어 있는 것을 알 수 있었다.

(실시예 5)

비교예에 기재된 네거티브형 감광성 조성물에 (C) 성분으로서 질산 제 2 철을 1.35 중량부 첨가한 것 이외에는, 비교예와 동일한 방법으로 광경화 패턴을 형성하여, 비교예와 동일한 방법으로 광경화 패턴중의 유기 성분의 열분해 온도를 측정하였다.

그 결과, 유기 성분의 열분해 온도는 408 ℃ 였다. 또한, 광경화 패턴을 408 ℃ 에서 10 분간 소성한 바, 얻어진 형광체 패턴은 백색으로서, 유기 성분이 완전히 분해되어 있는 것을 알 수 있었다.

(실시예 6)

비교예에 기재된 네거티브형 감광성 조성물에 (C) 성분으로서 질산 제 2 세륨 암모늄을 1.35 중량부 첨가한 것 이외에는, 비교예와 동일한 방법으로 광경화 패턴을 형성하여, 비교예와 동일한 방법으로 광경화 패턴중의 유기 성분의 열분해 온도를 측정하였다.

그 결과, 유기 성분의 열분해 온도는 386 ℃ 였다. 또한, 광경화 패턴을 386 ℃ 에서 10 분간 소성한 바, 얻어진 형광체 패턴은 백색으로서, 유기 성분이 완전히 분해되어 있는 것을 알 수 있었다.

발명의 효과

본 발명에 의하면, 도전성 피막, 절연성 피막, 광흡수성 피막 또는 형광체 피막 등의 각종 무기 피막을 저온 소성 프로세스로 형성할 수 있는 무기 피막 형성용 조성물 및 무기 피막 형성 방법이 제공된다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

(A) 감광제(금속질산염은제외), (B) 분말 및 (C) 질산염을 포함하여 이루어지고, 상기 (C) 질산염은 질산의 비금속염, 질산염 및 질산세륨 중에서 선택되는 1 종 이상인 것을 특징으로 하는 무기 피막 형성용 조성물.

청구항 2.

제 1 항에 있어서, (D) 유기산의 금속염을 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 무기 피막 형성용 조성물.

청구항 3.

제 1 항에 있어서, 조성물에 함유되는 고형분에 대하여, (A) 성분 4~24 중량%, (B) 성분 70~95 중량%, (C) 성분 0.1~20 중량% 인 것을 특징으로 하는 무기 피막 형성용 조성물.

청구항 4.

제 1 항에 있어서, (C) 성분이, 질산철 및 질산세륨 중에서 선택되는 1 종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 무기 피막 형성용 조성물.

청구항 5.

(A) 감광제, (B) 분말 및 (D) 유기산의 철염을 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 무기 피막 형성용 조성물.

청구항 6.

제 5 항에 있어서, 조성물에 함유되는 고형분에 대하여, (A) 성분 4~24 중량%, (B) 성분 70~95 중량%, (D) 성분 0.1~20 중량% 인 것을 특징으로 하는 무기 피막 형성용 조성물.

청구항 7.

상기 무기 피막 형성용 조성물을 기판상에 도포하고 건조시키는 공정과, 형성된 건조 피막중의 유기 성분을 500 ℃ 이하에서 열분해 제거하는 공정을 갖는 무기 피막 형성 방법.

도면

도면1

