[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl[7]
G03F 7/004

[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 00120418.1

[45] 授权公告日 2005 年 9 月 28 日

[11] 授权公告号 CN 1220913C

[22] 申请日 2000.7.7 [21] 申请号 00120418.1

[30] 优先权

[32] 1999. 7. 8 [33] JP [31] 194111/1999

[71] 专利权人 东京应化工业株式会社

地址 日本神奈川县

[72] 发明人 高梨博 佐藤善美 小畑健和

审查员 杨加黎

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所

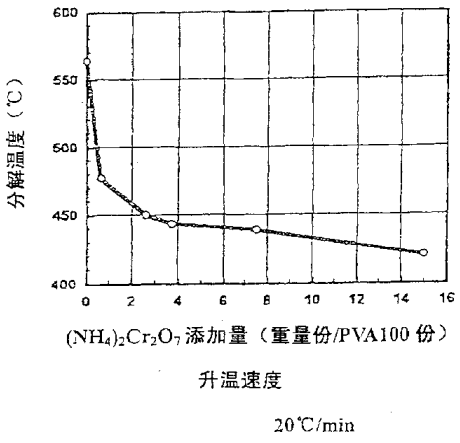
代理人 杨宏军

权利要求书 1 页 说明书 11 页 附图 1 页

[54] 发明名称 无机被膜形成用组合物及无机被膜形成方法

[57] 摘要

提供一种无机被膜形成用组合物，其特征在于，其中含有(A)感光剂、(B)粉末和(C)硝酸盐，该(C)硝酸盐是从硝酸的非金属盐、硝酸铁和硝酸铈中选出的至少一种。另外还提供无机被膜的形成方法。根据本发明，可以采用低温焙烧工艺形成导电性被膜、绝缘性被膜、光吸收性被膜或荧光体被膜等各种无机被膜。



ISSN1008-4274

1. 一种负型感光性无机被膜形成用组合物，其特征在于，其中含有经放射线照射能发生聚合反应或交联反应的感光剂 A 4～24 重量%、具有导电性、绝缘性、光吸收性或者荧光性的粉末 B 70～95 重量%和硝酸盐 C 0.1～20 重量%，该硝酸盐 C 是从硝酸的非金属盐、硝酸铁和硝酸铈中选出的至少一种。

2. 权利要求 1 中所述的负型感光性无机被膜形成用组合物，其特征在于，其中进一步含有有机酸的金属盐 D。

3. 权利要求 1 中所述的负型感光性无机被膜形成用组合物，其特征在于，成分 C 含有从硝酸铁和硝酸铈中选出的至少一种。

4. 一种负型感光性无机被膜形成用组合物，其特征在于，其中含有经放射线照射能发生聚合反应或交联反应的感光剂 A 4～24 重量%、具有导电性、绝缘性、光吸收性或者荧光性的粉末 B 70～95 重量%和有机酸的铁盐 D 0.1～20 重量%。

5. 一种负型感光性无机被膜形成方法，其中包括将权利要求 1～4 任一项所述的无机被膜形成用组合物涂布到基板上并干燥的工序和在 500℃以下将形成的干燥被膜中的有机成分热分解而除去的工序。

无机被膜形成用组合物及无机被膜形成方法

本发明涉及一种无机被膜形成用组合物和无机被膜形成方法，特别是涉及一种适合于在 CRT 用玻璃面板上形成荧光体图案的无机被膜形成用组合物和无机被膜形成方法.

在基板上形成所希望图案的无机被膜时，一般是使用混合了聚乙烯醇（PVA）等有机高分子化合物、重铬酸盐等感光剂、各种粉末（显示出导电性、绝缘性、光吸收性或荧光性等性质的粉末）以及分散剂等的浆液状无机被膜形成用组合物. 应予说明，一般地，该组合物是负型感光性组合物。

而且，将该浆液状组合物涂布到基板上并干燥后，通过用掩模有选择地进行放射线的曝光来进行光固化反应，未曝光部分用水或碱水溶液等除去，由此形成光固化图案，然后，经过热处理将光固化图案中的有机成分热分解除去，在基板上形成所希望图案的无机被膜.

但是，由于在使用该组合物的无机被膜的形成中所使用的重铬酸盐是剧毒的六价铬，存在着环境污染的问题，目前正在寻求一种不使用六价铬的无机被膜的形成方法. 作为不使用六价铬的无机被膜的形成方法，特开平 11－24241 号公报、特开平 10－83077 号公报、特开平 8－146598 号公报、特开平 6－202316 号公报、特开平 11－84646 号公报、特开平 8－227153 号公报、特开平 8－315634 号公报、特开平 8－50811 号公报、特开平 8－315637 号公报、特开昭 63－64953 号公报、特开昭 61－158861 号公报、特开平 2－25847 号公报等中提出了各种方法.

但是，上述现有技术中所使用的材料，在将光固化图案中的有机成分热分解而除去时，需要超过 500℃的高温，从工艺上的问题考虑，希望

将热分解温度降低。

另外，使用重铬酸盐的现有的感光性组合物，其热分解温度为400～500℃左右，为了实用化，希望获得一种在与其同等程度的温度下热分解的无机被膜形成用组合物。

因此，本发明的目的在于，提供一种能够在低温焙烧工艺中形成导电性被膜、绝缘性被膜、光吸收性被膜或荧光体被膜等各种无机被膜的无机被膜形成用组合物和无机被膜形成方法，特别是提供一种能够在500℃以下的较低温度下形成无机被膜的无机被膜形成用组合物和无机被膜形成方法。

本发明人等获得这样一种经验，即，所谓使用PVA－重铬酸盐类的无机被膜形成用组合物形成的光固化图案中的有机成分能够在500℃以下的较低温度下分解除去的性质，重铬酸盐具有促进热分解的作用。

即，通过试验查明，随着重铬酸盐的添加量增多，光固化图案中的有机成分的分解温度降低，确认重铬酸盐具有热分解促进作用。

图1示出重铬酸盐添加量与PVA的分解温度的关系，参照图1进行说明。重铬酸盐的添加量为0时，PVA的分解温度约为570℃，一旦重铬酸盐的添加量增加，则光固化后的PVA的热分解温度降低，添加10重量份时，热分解温度降低到约430℃。

本发明人等对发挥出与该重铬酸盐的热分解促进效果同等效果的材料进行了精心的研究，结果意外地发现，硝酸盐和有机酸的金属盐存在着优良的热分解促进作用，至此完成了本发明。

另外还发现，将硝酸盐与有机酸的金属盐混合使用，可以使热分解温度进一步降低。

即，本发明提供一种无机被膜形成用组合物，其特征在于，其中含有（A）感光剂、（B）粉末和（C）硝酸盐，该（C）硝酸盐是从硝酸的非金属盐、硝酸铁和硝酸铈中选出的至少一种。

另外，本发明提供的上述无机被膜形成用组合物，其特征在于，进一步含有（D）有机酸的金属盐。

另外，本发明提供的上述无机被膜形成用组合物，其特征在于，相对于组合物中含有的固形物，(A)成分为 4～24 重量%，(B)成分为 70～95 重量%，(C) 成分为 0.1～20 重量%。

另外，本发明提供的上述无机被膜形成用组合物，其特征在于，(C)成分含有从硝酸铁和硝酸铈中选出的至少一种。

另外，本发明提供一种无机被膜形成用组合物，其特征在于，其中含有 (A) 感光剂、(B) 粉末和 (D) 有机酸的铁盐。

另外，本发明提供的上述无机被膜形成用组合物，其特征在于，相对于组合物中含有的固形物，(A)成分为 4～24 重量%，(B)成分为 70～95 重量%，(D) 成分为 0.1～20 重量%。

另外，本发明提供一种无机被膜形成方法，其中包括将上述的无机被膜形成用组合物涂布到基板上并干燥的工序和在 500℃以下将形成的干燥被膜中的有机成分热分解而除去的工序。应予说明，特开平 11－116947 号公报中，记载了一种含有经紫外线照射而发出蓝色光的无机荧光体和铜或铜化合物的荧光体组合物，但没有公开本发明中使用的 (C) 和 (D) 成分任一种。

(A) 感光剂

作为 (A) 感光剂，只要是经放射线照射能发生聚合反应或交联反应等，不使无机被膜形成用组合物溶解于显影液（水、碱性水溶液、酸性水溶液、溶剂、水－溶剂混合液等）的材料即可。

作为这种材料，可以举出过去作为感光剂公知的重氮基系感光剂、迭氮基系感光剂（特开平 6－65415 号公报、特开平 8－334895 号公报、特开平 7－72620 号公报、特开平 7－234504 号公报）、苯乙烯基吡啶鎓（スチルバゾリウム）系感光剂（特开昭 55－135834 号公报、特开平 5－5990 号公报）、苯乙烯基吡啶鎓系感光剂（特开平 5－92955 号公报、特开平 4－51046 号公报）、苯乙烯基噻唑鎓系感光剂（特开平 4－51046 号公报）、吡啶鎓内鎓系感光剂（特开平 4－8706 号公报）、由光聚合引发剂和含有不饱和基团的化合物构成的感光性成分（特开平 8－160612

号公报、特开平 8－328249 号公报、特开平 7－319160 号公报）等。对于组合物中含有的固形物而言，（A）成分使用 4～24 重量%。

（B）粉末

作为（B）粉末没有特别的限定，可以根据所要形成的无机被膜的图案的种类，使用显示出导电性、绝缘性（介电性）、光吸收性或者荧光性等性质的材料。

作为具有导电性的材料，可以举出过去公知的 Ag、Cu、Ni、Au、Pd、Al、Ir、Ru、Rh、Re、Os 和 Pt 等导电性金属粉末或它们的导电性金属氧化物粉末。它们可以单独使用，或者制成合金或混合粉末来使用。

作为具有绝缘性（介电性）的材料，可以使用例如陶瓷固体的微粒。作为氧化物，可以举出氧化铝、氧化钛、钛酸钡、铁氧体、三氧化二钇、氧化锆、橄来石等。作为碳化物，可以举出碳化硅、碳化钨、碳化锆、碳化钛、碳化钽等。作为氮化物，可以举出氮化硅、氮化硼、氮化铝、氮化锆、氮化钛等。作为硼化物，可以举出硼化铝、硼化钛、硼化锆、硼化钽、硼化钨等。作为氢氧化物，可以举出氢氧化铝等。

作为具有光吸收性的材料，除了碳黑、精制碳和碳纳米管等碳质类颜料以外，还可以举出铁黑、钴蓝、氧化锌、氧化钛和氧化铬等金属氧化物颜料、硫化锌等硫化物颜料、酞菁系颜料、金属的硫酸盐、碳酸盐、硅酸盐和磷酸盐、以及铝粉、铜粉、锌粉。另外，作为有机颜料，可以举出例如萘酚绿 B 等亚硝基颜料、硝基颜料、枣红 10B、色淀红 4R 和铬酞红（chromo phthal red）等偶氮或偶氮色淀颜料、孔雀蓝色淀和若丹明色淀等色淀颜料、酞菁蓝等酞菁颜料、硫靛红和阴丹士林蓝等士林颜料、喹吖酮颜料、喹吖啶颜料、以及异氮茚基酮（isoindolynone）颜料。除了这些颜料以外，，还可以同时具备用于提高吸光性的染料。

作为具有荧光性的材料，可以使用无机或有机荧光发光化合物任一种。作为无机荧光发光化合物，可以举出 ZnS:Ag、$MgWO_4$、$CaWO_4$、$(Ca,Zn)(PO_4)_2:Ti^+$、$Ba_2P_2O_7:Ti$、$BaSi_2O_5:Pb^{2+}$、$Sr_2P_2O_7:Sn^{2+}$、$SrFB_2O_{3.5}:Eu^{2+}$、$MgAl_{16}O_{27}:Eu^{2+}$、钨酸盐、硫酸盐等无机酸盐类。另外，作为有机荧光发光化合物，可以举出吖啶橙、氨基吖啶、奎吖因、苯胺基萘磺酸衍生物、

蒽酰氧基（anthroyloxy）硬脂酸、金胺O、氯代四环素、部花青、1,1'－二己基－2,2'－氧杂羰花青等花青系色素；丹酰磺酰胺、丹酰胆碱、丹酰半乳糖苷、丹酰联甲苯胺、丹酰氯等丹酰氯衍生物、二苯基六（三烯烃）、曙红、ε－腺苷、溴化3,8－二氨基－5－乙基－6－苯基菲啶鎓、荧光素、甲醛乙酰胺(フォ－マイシン)、4－苯甲酰胺－4'－氨基芪－2,2'－磺酸、β－萘基三磷酸、オキソノ－ル色素、十八碳四烯酸衍生物、芘、N－苯基萘基胺、芘、藏红O、荧光胺、异氰酸荧光素、7－氯硝基苯并－2－氧杂－1,3－二唑、丹酰氮丙啶、5－（碘乙酰胺乙基）氨基萘－1－磺酸、5－碘乙酰胺荧光素、N－（1－苯胺基萘基4）马来酰亚胺、N－（7－二甲基－4－甲基クマニル）马来酰亚胺、N－（3－芘）马来酰亚胺、曙红－5－碘乙酰胺、乙酸汞荧光素、2－[4'－（2"－碘乙酰胺）]氨基萘－6－磺酸、曙红、若丹明衍生物等。

相对于组合物中含有的固形物，在图案形成上，(B)粉末优选在70～95重量%的范围内使用。另外，导电性金属粉末的平均粒径优选为0.5～25 μm。

（C）硝酸盐

本发明中，通过添加（C）硝酸盐，可以发挥出降低光固化图案中有机成分分解温度的效果（以下仅称为低温化效果）。

作为（C）硝酸盐，可以举出硝酸铵、硝酸羟铵、硝酸肼、硝酸钙等非金属盐、硝酸铁、硝酸铈，其中，硝酸铁和硝酸铈的低温化效果优良，是优选的。

应予说明，硝酸铁和硝酸铈也可以合并使用。另外，也可以将硝酸的金属盐与非金属盐适宜地混合来使用。

该场合的硝酸铁和/或硝酸铈的配合量，对于硝酸的非金属盐来说，大约为10～300重量%，特别优选100～250重量%。

（C）成分的配合比例，根据上述（A）～（B）成分的组成以及硝酸盐的种类来选择，相对于组合物中含有的固形物而言，硝酸盐优选为0.1～20重量%，特别优选为0.2～5重量%。

（D）有机酸的金属盐

本发明中，与（C）成分同样，通过添加（D）有机酸的金属盐，可以发挥出低温化效果。

作为（D）有机酸的金属盐，可以举出例如甲酸、醋酸、丙酸、丁酸等一元酸、草酸、丙二酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸等二元酸、苹果酸、酒石酸、柠檬酸、乙醇酸、乳酸等羟基羧酸、丙酮酸、乙酰乙酸、乙酰丙酸等酮基酸的金属盐，例如铁、铈、铬盐等，特别优选含有铁的金属盐。（D）有机酸的金属盐，由于对本发明组合物的相溶性比（C）硝酸盐高，而且是接近中性的材料，因此保存稳定性优良，是优选的。

本发明中，如果将（D）有机酸的金属盐与上述（C）硝酸盐混合使用，则具有进一步促进低温化效果的效果，是优选的。应予说明，不使用（C）成分的场合下，（D）成分必须是有机酸的铁盐。

（C）成分为硝酸的非金属盐时，（D）成分的配合量，对于（C）成分而言，大约为 10～300 重量%，特别优选为 100～250 重量%，而（C）成分为硝酸铁或硝酸铈以及硝酸的非金属盐的混合系时，（C）成分与（D）成分的合计量，相对于硝酸的非金属盐来说，大约为 10～300 重量%，特别优选为 100～250 重量%。

上述的任一种场合下，金属盐的配合量不足非金属盐的 10 重量% 时，上述的低温化效果差，而超过 300 重量% 时，对无机被膜形成图案的导电性、绝缘性或者荧光体的显色等有不利影响的倾向提高。

（D）成分的配合比例，根据上述（A）～（B）成分的组成以及有机酸的金属盐的种类来选择，相对于组合物中含有的固形物来说，有机酸的金属盐优选为 0.1～20 重量%，特别优选为 0.2～5 重量%。

其他成分

本发明的组合物中，在不损害本发明目的的范围内，可以根据需要添加一般公知的添加剂，例如有机高分子化合物、热聚合阻聚剂、光敏剂、与基板的粘合性提高剂、表面活性剂、粉末的沉淀防止剂（抗静电剂、分散剂）等。

本发明的组合物中，可以含有有机高分子化合物。该有机高分子化合物用来提高涂膜形成性。

作为有机高分子化合物没有特别的限定，只要是将本发明的无机被膜形成用组合物涂布到基板上并干燥后，可以形成良好的干燥被膜，对显影液具有溶解性的化合物即可，作为显影液，从作业环境方面考虑优选使用水系显影液，因此被膜形成用高分子材料也优选为可以溶解于水、碱水溶液或者水与醇等的混合溶剂等之中的材料．因此，本发明中使用的有机高分子化合物，优选可以举出水溶性聚合物、碱可溶性聚合物和醇可溶性聚合物等．

例如，水溶性聚合物，只要是溶解于水即 pH5～8 左右的水中的聚合物就可以没有特别限定地使用．具体地说，可以举出聚乙烯醇、N－羟甲基丙烯酰胺加成聚乙烯醇、改性聚乙烯醇（聚乙烯醇·聚丙烯酸酯嵌段共聚物、使丙烯酸酐反应形成的改性聚乙烯醇、接枝聚乙烯醇等）、羧烷基纤维素、具有磺酸钠基的聚酰胺、具有醚键的聚酰胺、具有碱性氮或铵盐型氮的聚酰胺、聚乙烯基吡咯烷酮等，但不受它们的限定．其中，从比较廉价考虑，优选使用聚乙烯醇．水溶性聚合物可以只使用一种，也可以将 2 种以上组合使用．

另外，碱可溶性聚合物，只要是溶解或分散于 pH8 左右以上的碱水溶液中的聚合物就可以没有特别限定地使用，可以举出例如含有－COOH、$-PO_3H_2$、$-SO_3H$、$-SO_2NH_2$、$-SO_2NH-SO_2-$以及$SO_2-NH-CO-$等基团的聚合物．

作为这种聚合物，具体地可以举出马来酸酐改性聚丁二烯、含有羧基的苯乙烯丁二烯共聚物、马来酸酯树脂、β－甲基丙烯酰氧基乙基－N－（p－三磺酰基）－氨基甲酸酯的聚合物、以及与构成这些聚合物单体类似的单体与其他单体的共聚物、醋酸乙烯/巴豆酸共聚物、苯乙烯/马来酸酐共聚物、甲基丙烯酸酯/甲基丙烯酸共聚物、甲基丙烯酸/苯乙烯/丙烯腈共聚物、以及纤维素乙酸酯邻苯二甲酸酯等，但不受它们的限定．其中，在透明性、溶解性方面，优选使用纤维素乙酸酯类．碱可溶性聚合物可以只使用 1 种，也可以将 2 种以上组合使用．

另外，醇可溶性聚合物，优选可以举出聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸以及醇可溶性尼龙等．作为醇可溶性尼龙，具体地可以举出尼龙 8、尼龙

6/尼龙66、尼龙6/尼龙66/尼龙610、尼龙6/尼龙66/尼龙610/尼龙612、4,4'－二氨基二环己基甲烷/六亚甲基二胺/己二酸/ε－己内酰胺共聚物等，但不受它们的限定。其中，从透明性、溶解性方面考虑，优选使用聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸、尼龙8、4,4'－二氨基二环己基甲烷/六亚甲基二胺/己二酸/ε－己内酰胺共聚物等。醇可溶性聚合物可以只使用一种，也可以2种以上组合使用。对于组合物中含有的固形物而言，有机高分子化合物使用0.5~20重量%左右。

另外，本发明的组合物优选将上述（A）~（D）成分和根据需要添加的其他成分与溶剂混合，以涂布液的形式使用。作为溶剂，可以举出水、醇、醚、酯等，其中，水、醇、水－醇混合溶剂等在作业环境方面是优选的。

无机被膜的形成方法

作为本发明的无机被膜形成方法的一个实例，以下叙述用于彩色CRT（阴极射线管）的荧光图案的形成方法。

在形成黑色矩阵图案的玻璃面板内面上，涂布本发明的组合物并使其干燥，形成干燥被膜。

然后，通过荫罩板进行放射线选择性曝光之后，使用水等显影液除去未曝光部分，形成点状或条纹状的光固化图案。反复进行包括红（R）、绿（G）、蓝（B）荧光体在内的该光固化图案的形成工序，制成3色荧光体的光固化图案，然后在使该光固化图案中的有机成分分解的温度条件下，例如500℃以下进行加热处理，形成荧光体图案。

实施例

以下用实施例和比较例进一步说明本发明，但本发明不受它们的限制。

表 1

（比较例）

·（A）成分：光聚合引发剂＋含有不饱和基团的化合物 18.04重量份

[光聚合引发剂：苄基二甲基酮缩醇（0.04重量份），含有不饱和基团的化合物：三丙烯酸季戊四醇酯（18.0重量份）]

·（B）成分：蓝色荧光体 80.0 重量份

[制品名：P22-HCB1（化成オプトニクス（株）制）、ZnS:Ag 粉末（平均粒径 7～10 μm）]

·有机高分子化合物：聚甲基丙烯酸（聚合度 2000） 2.0 重量份

·热聚合阻聚剂：对苯二酚单甲基醚 0.0017 重量份

·溶剂：水－甲醇混合溶剂 100.0 重量份

[水:甲醇＝60:40（重量比）]

将上述组成构成的负型感光性组合物无机被膜形成用组合物滴到以 300 rpm 旋转的玻璃面板上进行涂布，在 70℃下干燥 5 分钟，形成厚度为 14 μm 的干燥被膜。

接着，用 1 kW 的超高压水银灯通过荫罩板进行选择性曝光，经过水显影、干燥，形成光固化图案。

将光固化图案的一部分作为样品，进行热重量分析（TG），其结果，有机成分的热分解温度为 561℃。

应予说明，上述的热分解温度是指在重量随着有机成分的热分解而减少后，TG 曲线的斜率几乎变为 0 时的温度。将上述光固化图案在 500℃下焙烧 10 分钟时得知，获得的荧光体图案为褐色，有机成分未被完全分解。

实施例 1

除了比较例中记载的负型感光性组合物中作为（C）成分添加硝酸铁 0.41 重量份以外，与比较例同样地形成光固化图案，与比较例同样地测定光固化图案中的有机成分的热分解温度。

其结果，有机成分的热分解温度为 475℃。另外，将光固化图案在 475℃下焙烧 10 分钟时得知，获得的荧光体图案为白色，有机成分完全分解。

实施例 2

除了比较例中记载的负型感光性组合物中作为（C）成分添加硝酸铵 0.45 重量份和硝酸铁 0.9 重量份以外，与比较例同样地形成光固化图案，与比较例同样地测定光固化图案中的有机成分的热分解温度。

其结果，有机成分的热分解温度为 437℃．另外，将光固化图案在437℃下焙烧 10 分钟时得知，获得的荧光体图案为白色，有机成分完全分解。

实施例 3

除了比较例中记载的负型感光性组合物中作为（D）成分添加柠檬酸铁铵 1.46 重量份以外，与比较例同样地形成光固化图案，与比较例同样地测定光固化图案中的有机成分的热分解温度。

其结果，有机成分的热分解温度为 494℃．另外，将光固化图案在494℃下焙烧 10 分钟时得知，获得的荧光体图案为白色，有机成分完全分解。

实施例 4

除了比较例中记载的负型感光性组合物中作为（C）成分添加硝酸铵 0.45 重量份、作为（D）成分添加柠檬酸铁铵 0.9 重量份以外，与比较例同样地形成光固化图案，与比较例同样地测定光固化图案中的有机成分的热分解温度。

其结果，有机成分的热分解温度为 450℃．另外，将光固化图案在450℃下焙烧 10 分钟时得知，获得的荧光体图案为白色，有机成分完全分解。

实施例 5

除了比较例中记载的负型感光性组合物中作为（C）成分添加硝酸铁 1.35 重量份以外，与比较例同样地形成光固化图案，与比较例同样地测定光固化图案中的有机成分的热分解温度。

其结果，有机成分的热分解温度为 408℃．另外，将光固化图案在408℃下焙烧 10 分钟时得知，获得的荧光体图案为白色，有机成分完全分解。

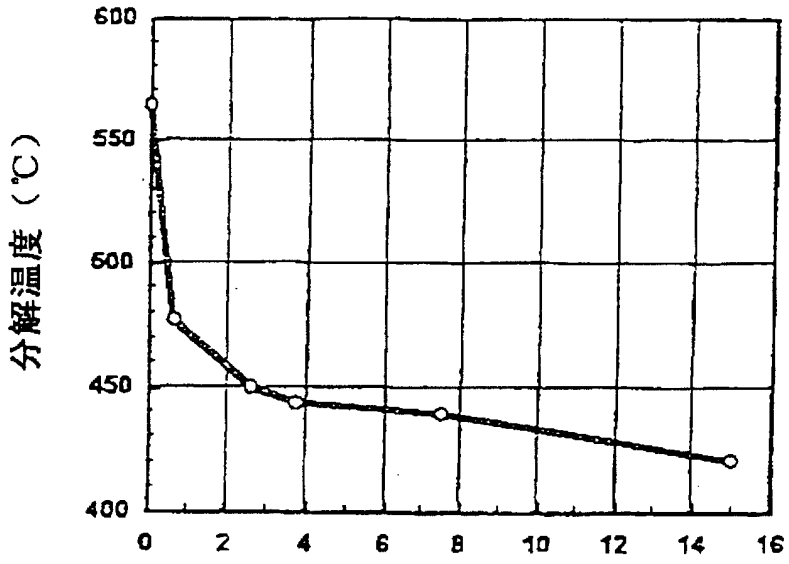
实施例 6

除了比较例中记载的负型感光性组合物中作为（C）成分添加硝酸铈铵 1.35 重量份以外，与比较例同样地形成光固化图案，与比较例同样地测定光固化图案中的有机成分的热分解温度。

其结果，有机成分的热分解温度为 386℃。另外，将光固化图案在386℃下焙烧 10 分钟时得知，获得的荧光体图案为白色，有机成分完全分解。

根据本发明，提供一种可以用低温焙烧工艺形成导电性被膜、绝缘性被膜、光吸收性被膜或荧光体被膜等各种无机被膜的无机被膜形成用组合物和无机被膜形成方法。

图 1


600
550
500
450
400
分解温度（℃）
0
2
4
6
8
10
12
14
16
$(NH_4)_2Cr_2O_7$ 添加量（重量份/PVA100 份）
升温速度
20℃/min