

(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.⁶
G03C 1/73(11) 공개번호 특2000-0010690
(43) 공개일자 2000년02월25일

(21) 출원번호 10-1998-0708758
 (22) 출원일자 1998년 10월 30일
 번역문제출일자 1998년 10월 30일
 (86) 국제출원번호 PCT/US1997/11638 (87) 국제공개번호 WO 1998/13728
 (86) 국제출원출원일자 1997년 06월 27일 (87) 국제공개일자 1998년 04월 02일
 (81) 지정국 EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 독일 덴마크 스페인 핀란드
 프랑스 영국 그리스 이탈리아 르셈부르크 모나코 네덜란드 포르투칼
 핀란드

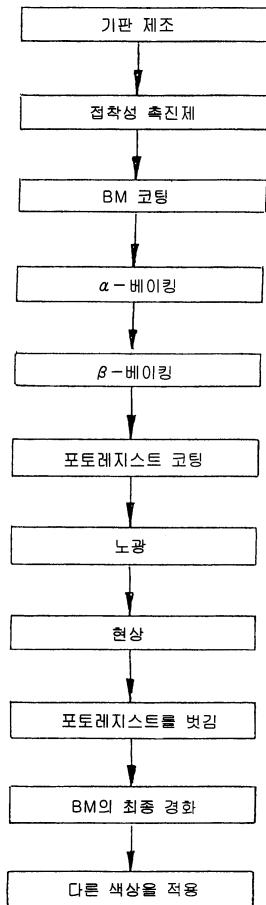
국내특허 : 아일랜드 중국 일본 대한민국

(30) 우선권주장 08/721,841 1996년 09월 27일 미국(US)
 (71) 출원인 닛산 가가쿠 고교 가부시키 가이샤 도쿠시마 히데이치
 일본 도쿄도지요다구 간다니시키쵸 3쵸메 7반지1브루어 사이언스 인코퍼레이
 티드 브루어 테리 엘.
 미국 미주리 65401 룰라 피.오. 박스 지지
 사브니스 램 더블유.
 미국 미주리 65401 룰라 비치 로드 2205
 마요 조나단 더블유.
 미국 미주리 65401 룰라 카운티 로드 8010 12402
 헤이스 에디스 지.
 미국 미주리 65401-2908 룰라 브리안트 로드 110
 브루어 테리 엘.
 미국 미주리 65401 룰라 카운티 로드 8440 17971
 스트로더 마이클 디.
 미국 미주리 65809 스프링필드 사우스 월로우 웍 트레일 3412
 야나기모토 아키라
 일본 180 도쿄도 무사시노시 기치조지히가시쵸 2-24-4
 소네 야스히사
 일본 274 지바켄 후나바시시 나라시노 1-5-17-103
 와타나베 요시타네
 일본 132 도쿄도 에도가와구 히라이이 7-17-15-607
 에마 기요미
 일본 264 지바켄 지바시 와카바쿠 니시초가 5-38-24
 (74) 대리인 장용식

심사청구 : 있음(54) 초박막 유기 블랙 매트릭스**요약**

개선된 STN 및 TFT 화소 표시장치 적용을 위해 초박막 두께(1.0미크론 이하)에서 높은 고유저항(10^{11} Ω /square 이상), 높은 광학밀도(2.0 이상)를 가지는 유기 블랙 매트릭스는 폴리이미드/염료 용액과, 염료 대 안료의 중량/중량 비 1:15 내지 3:15인 혼합 금속 산화물 안료 분산물을 조합하여 제조될 수 있다. 스퍼트된 크롬에 대한 대체물로서 낮은 고유저항의 기본 블랙에 대한 요구가 불필요하게 된다.

대표도



영세서

기술분야

본 발명은 색필터 판 제조를 위한 유기 블랙 매트릭스 및 이것의 제조방법에 대한 것이다. 본 발명은 특히 높은 고유저항을 가지고, 초박막(ultra thin film) 두께에서 높은 광학밀도(optical density)를 가지는 비전도성 블랙 매트릭스에 관한 것이다.

배경기술

다색 액정 표시장치(multicolor liquid crystal displays)(LCD)는, 블랙 매트릭스라고 불리고, 동시에 색필터 판을 형성하는 색 화소(color pixel) 배열에 적용되는 얇은 광흡수 막을 가지도록 제조된다. 이러한 색필터 판의 가공은 스퍼트된 크롬 블랙 매트릭스를 사용한다는 점 때문에 LCD의 대량 생산에 있어서 가장 곤란한 단계 중 하나로 남아 있다.

스핀코팅가능한(spincoatable), 유기 고분자 기재 블랙 매트릭스는 크롬보다 더 환경친화적이고, 재생이 보다 용이하고, 리토그래피(lithographic)가공에 있어서의 장점을 제공한다. 그러나, LCD용으로는 적어도 2 타입의 색필터 판이 있고, 이 경우 유기 고분자 블랙 매트릭스는 매우 비싸고 원하는 성능에 있어 부족하다. 즉, 초박막 두께에서 충분히 높은 고유저항 및 광학밀도를 가지는 유기 블랙 매트릭스 포토레지스트의 활용이 불가능하다는 것은 1) TFT-LCD용 박막 트랜지스터(TFT)-어레이와 2) 초 비틀림 네마틱(STN) LCD의 개선을 방해하였다.

도 A, A(a), A(b) 및 A(c)는 대형 LCD를 위한 TFT 또는 STN 색 화소상의 유기 블랙 매트릭스 포토레지스트의 코팅 및 이미지화를 다소 개략화하여 단계적으로 설명한 것을 보인 것이다. RGB(적색, 녹색, 청색) 색화소(1)는 TFT 또는 STN 일 수 있다. 이러한 색필터 판은 인듐-주석-산화물(ITO) 전극층(들)(2) 및 신호선(3)을 갖는다. 이들은 모두 일반적으로 유리 기판(4)에 적용된다. 이 도면은 유기 블랙 매트릭스(5)의 리토그래피 이미지화를 위해 유리 기판을 통하여 UV광에 노광하는 것을 보여주고 있다.

이들한 TFT 및 STN 적용에서, 높은 고유저항(비전도성이도록)은 ITO 전극층과 신호선 사이의 전기적 커플링을 막기 위해 필수적이다. 그렇지 않으면, 신호 선(종종 데이터 선이라고 불림)과의 커플링은 수직(vertical) 훈선을 유발한다.

블랙 매트릭스의 광학밀도(O.D.)는 TFT 또는 STN 표시장치로의 광투과를 막기 위해 2.0보다 커야 한다. 그렇지 않으면, 비-표시장치 영역으로부터의 광누설(photo leakage)은 콘트라스트 비율을 감소시키고 역광누설(adverse photo leakage) 전류를 생성할 것이다. 달리 말하면, 색필터 판상의 적색, 녹색 및 청

색(RGB) 화소 사이의 패턴(patterned) 공간을 통하여 발생하게 되는 광누설을 제거함으로써 LCD의 콘트라스트를 상승시킬 수 있다. 기술상의 목적은 초박막 블랙 매트릭스 막두께에서 자외선영역으로부터 적외선영역까지의 스펙트럼 전체를 거쳐, 1% 또는 그 이하에서의 광투과를 유지시키는 것이다.

불가능하지는 않다 하더라도, 초박막 블랙 매트릭스 막두께에서 2.0 이상의 O.D.를 가지는 비전도성 유기 블랙 매트릭스를 제조하는 것을 극히 어렵다고 알려져 있다. 2.0 이상의 O.D.가 2 미크론 고분자 두께에서 유기 블랙 매트릭스에 대해 얻어지기는 하였으나, 이러한 막 두께는 많은 결점으로 인해 한계점에 도달한다. 예를 들어, 각 화소 표시장치 내의 소위 역 경사(reverse tilt)가 2 미크론에서 발생한다. 역 경사는 잔상(after-image) 및 콘트라스트 악화를 유발한다. 이러한 결점을 극복하기 위해, 즉 1.0 미크론 이하의 두께에서 2.0보다 큰 O.D.를 가지는 비전도성 유기 블랙 매트릭스 막이 요구된다.

높은 비용 부담, 복잡한 제조 공정(스퍼터링)과, 잠재적인 환경적 문제에도 불구하고, 그리고 원하는 것보다 더 높은 반사율에도 불구하고, 가장 일반적인 블랙 매트릭스 재료는 스핀-코팅된 유기 고분자보다는 스파트된 크롬이었다. 니켈 및 알루미늄 같은 금속과 심지어 크롬에 대한, 진공 증발 및 다른 코팅 기법에도 불구하고, 스파트된 크롬은 여전히 가장 일반적인 기술 및 재료인데, 이는 다른 기법과 재료들은 STN 및 TFT 적용을 위해 상업적으로 유효하도록, 충분한 초박막 두께(1 미크론 이하) 및 충분한 높은 고유저항(적어도 $10^5 \Omega/\text{square}$)에서, 향상된 콘트라스트 및 고 해상도(resolution)를 제공하기에 충분한 O.D.(>2.0)을 가지지 않기 때문이다.

예를 들어, Latham의 미국 특허 제4,822,718호(1989)는 폴리 아미드산/염료 조합물(안료-분산물과는 구별됨)로부터 제조된, 유기 타입의 잠재적 블랙 매트릭스를 개시하였다. 이 광-흡수 층의 고유저항은 $3.0 \times 10^{15} \Omega/\text{square}$ 만큼 높은 것으로 밝혀졌다.

그러나, Hessler 등은 'Pigment-Dispersed Organic Black-Matrix', SID Digest, 26:446, (1995)에서, 다른 곳에 기재된 안료-분산 유기 블랙 매트릭스 내의 적색 및 청색 안료의 혼합물 뿐 아니라, 폴리아미드 조성물 내에 결합된 Latham의 적색 및 청색 염료 혼합물은, 3 미크론보다 큰 막두께에서 코팅될 때 조차 원하는 O.D.(2.0 보다 큰)에 균접하지 않았음을 개시하였다. 적색 대 청색 안료의 비율을 변화시키거나, 저 수준의 자색, 흰색 또는 녹색 안료를 적색 및 청색 안료 혼합물에 첨가하는 것은 제조물의 전체 O.D. 성능을 개선하지 못하였다. 그러나, 아크릴 고분자에 분산된 카본 블랙 안료는 몇 샘플에 대한 0.01% 광투과를 이루었다. 분산제를 주의 깊게 선택함에 따라 1.5 미크론 스핀-코팅된 막에 대해 400-700nm의 전체 스펙트럼에 걸쳐 평균 2.8의 O.D.가 얻어질 수 있었다. 그러나, 고유저항은 90K Ω/square 에 불과하였다.

'Integrated Black Matrix on TFT Arrays', SID Digest, 23:789(1992)에서 Yamanaka가 개시한 바와 같이, 카본 블랙은 개선된 아크릴 광 폴리머로도, 고유저항의 희생 및 혼성(cross-talk)을 생성하지 않고는 2 미크론보다 작은 두께에서 2.0보다 큰 O.D.를 얻지 못한다. Yamanaka는 또한 2 미크론 '단계 크기(step size)'(또는 두께)의 불리한 점을 설명하고 있다. 이것은 너무 커서 역 경사(reverse tilt)를 야기한다. Tajima의 미국 특허 제 5,368,976호는 안료-분산 색필터 조성물의 또 다른 예를 개시한다. 알칼리-용해성 블록 공중합체는 방사성-감지 화합물 및 pigment Black 1 및 pigment Black 7과 같은 안료의 결합제로 사용되나, 큰 입자 크기로 인해 적당하지 않다(10 미크론에서 여과됨). pigment Black 1은 실제 두께에서 2.0을 넘는 필수적인 O.D.를 제공하지 않으나, pigment Black 7(단순히 '카본 블랙'으로 더욱 잘 알려짐)은 Hessler 등에 의해 보여진 바와 같이 2.0을 넘는 O.D.를 제공한다. 그러나, Yamanaka가 설명한 바와 같이, 2.0 미크론보다 작은 두께에서 조차, 블랙 매트릭스가 유효 STN 또는 TFT 적용에 대해 지나치게 전도성일 때는 혼선의 위험이 존재하고, 10 미크론 직경의 입자 직경은 막이 역경사를 가지도록 할 것이다.

Suginoya 등은, 'Self-Alignment Fabrication of the ITO Electrode Pattern on an Electro-deposited Tricolor Filter in a Black Matrix: An Application to STN-LCDs', Proc. of SID, 32:201, (1991)에서, 카본 블랙으로부터 제조된 유기 블랙 매트릭스를 가지는 STN-LCDs의 또 다른 결점을 확인한다. 즉, 이 표시장치의 녹색 필터가 365, 405 및 435nm에서의 입사광의 1% 이하를 투과하는 좋은 셔터를 제공함에도 불구하고, 적색 필터는 그럴지 않다. 이것은 365nm에서 4%, 405nm에서 6%의 투과도를 가진다. 또한, 청색 필터는 더욱 나쁘며, 405nm에서 35%, 435nm에서 55%를 가진다. 따라서, 400nm 이하의 광에 대한 것보다 400nm 이상의 광에 대해 별도의 접근법이 필요하였다. 블랙 매트릭스 평균 투과도는 이 복잡한 접근법(참고문헌의 도 13)을 이용할 때, 스펙트럼 전체에 걸쳐 1.0%보다 실질적으로 컸다. 이것은 10%에 더 가까웠다.

따라서, 종래의 안료-기재 또는 염료-기재의 유기 블랙 매트릭스 모두 STN 및 TFT 성능에도 불구하고, 1 미크론보다 작은 두께에서 2.0보다 큰 O.D.를 제공한다. 게다가, 염료-기재 블랙 매트릭스가 ITO 전극 및 신호선 사이의 전기적 커플링으로부터의 혼선의 개선된 방지를 제공하는데 필수적인 고유저항을 가짐에도 불구하고, 그 고유저항을 $10^5 \Omega/\text{square}$ 이상으로 올리기 위해 필요한 안료-분산 재료의 일부에 대한 충분한 염료 혼합물의 치환은, 2.0 미크론보다 큰 막 두께가 화소 및 기판에 적용되지 않는 한, O.D.를 2.0 이하로 약화시키게 될 것이다. 오직 $90 \times 10^2 \Omega/\text{square}$ 의 낮은 고유저항을 가지는 카본 블랙(pigment Black 7)만이 1.5 미크론 두께에서 O.D. 2.0에 근접할 것이다.

따라서, 카본 블랙 이외에, 염료-기재 및 안료-기재 유기 블랙 매트릭스의 어떠한 조합물도 2.0 미크론 보다 두꺼운 막을 요구하지 않고도 2.0 이상의 개선된 O.D.를 제공할 것이고, 카본 블랙은 유효 STN 및 TFT에 적용하기에는 지나치게 전도성임을 기대하는 것은 매우 어려울 것이다. 카본 블랙 안료 대 다양한 유기 염료의 고유저항의 커다란 차이로 인해 O.D.를 2.0을 넘게 효과적으로 증가시키기 위하여 염료에 첨가되는 어떠한 적절한 양의 안료도 최종 물질의 단위 부피 당 고유저항에는 상당히 불리하다고 생각될 것이다. 그러나, 다른 안료는 초박막 유기 블랙 매트릭스로 고려되기에는 너무 낮은 O.D.를 갖는 것이었다.

본 발명의 한 가지 목적은 1 미크론보다 작은 두께에서 2.0 이상의 O.D.를 가지고, $10^5 \Omega/\text{square}$ 를 넘는

표면 고유저항을 가지는 안정한 유기 블랙 매트릭스를 제공하는 것이다.

발명의 요약

본 발명은 상승효과적 조성물인 폴리이미드-염료-안료에 의해 상술한 목적 및 그외의 것을 충족한다. 본 발명의 블랙 매트릭스는 높은 고유저항과 1 미크론 이하의 막 두께에서 2.0 이상의 O.D.를 가진다.

다양한 표시장치 적용에 있어서, 재료 패턴은 훌륭한 균일성, 높은 강도 우수한 환경친화성, 높은 안정성, 좋은 저장 수명 및 낮은 생산 비용을 가진다.

도면의 간단한 설명

도 A, A(a), A(b) 및 A(c)는 일반적으로 대형 LCD를 위한 STN 또는 TFT 색 화소상에 유기 블랙 매트릭스 포토레지스트를 코팅하고 이미지화하는 것을 보인 것이다.

도 1은 본 발명에 따른 블랙 매트릭스의 제조 공정을 설명한 플로우 차트이다.

도 2는 실시예 1에서 얻어진 1 μ m의 경화된 막의 투과 스펙트럼을 보인 그래프이다.

도 3은 대류 오븐 및 고온 판 베타-베이킹 공정을 이용한 리도그래피 데이터 세트를 보인 것이다.

도 4는 분해능 대거(resolution dagger) 사진을 설명한 개략적 도표이다.

도 5는 방부제 제거 및 최종 경화 이후 블랙 매트릭스 재료를 주사 전자 현미경(SEM)으로 설명한 것이다.

도 6은 경화된 막의 전형적인 표면 경도 측정을 설명한 개략적 도표이다.

발명의 상세한 설명

본 발명은 폴리이미드-염료-안료 블랙 매트릭스 혼합물의 상승효과적 조성물에 의해 상기한 목적 및 다른 목적을 달성한다. 이러한 블랙 매트릭스 조성물은 바람직하게는, 4 내지 8중량%의 폴리이미드 바인더, 9 내지 13중량%의 착색제(염료 플러스 안료), 80 내지 85중량%의 용매 및 0.3 내지 0.8중량%의 분산제를 포함한다. 염료:안료의 중량/중량 비는 약 1:15 내지 약 3:15, 바람직하게는 2:15에 달한다. 놀랍게도, 유기 염료 플러스 비-카본 블랙 안료의 연합 0.0.는 1.0 미크론 이하의 막(이하 초박막) 두께에서 이들의 부분들의 합보다 크다.

폴리이미드/염료

본 발명의 블랙 매트릭스 조성물을 위한 폴리머 비하이클은 일반적으로 반응하여 원 위치에서 폴리이미드 수지를 형성하는 폴리이미드 전구체를 포함할 것이다. 바람직하게는 이 전구체는 피로멜리트산 이무수울(PMDA)와 옥시디아닐린(ODA)을 반응시킴으로써 또는 PMDA 및/또는 벤조페논 테트라카르복실산 이무수울(BTDA)과 ODA를 반응시킴으로써 제조된 폴리아이미드산으로 구성될 것이다. 이 성분들은 일반적으로 대략적인 화학량론적 양으로 사용된다. 본 발명의 폴리이미드 비하이클로서 일반적으로 사용되는 다른 적당한 폴리아이미드산 및 폴리아이미드산 전구체들은 예를 들어 표 1에 열거된 종래의 성분들이다. 폴리비닐/피리돈 같은 수용성 폴리머와 노볼락 같은 다른 종래의 수지가 폴리이미드 전구체에 대한 출원인의 범위로부터 벗어나지 않고 이들 전구체 성분과 혼합되어 포함될 수 있다는 것을 주목한다.

[표 1]

디아민	이무수울
p-페닐렌디아민테트라카르복실	3,3',4,4'-벤조페논 이무수울
3,3'-디메틸-4,4'-디아미노비페닐	피로멜리트산 이무수울
1,4-비스(4-아미노페녹시)벤젠테트라카르복실	3,3',4,4'-비페닐 이무수울
4,4'-비스(4-아미노페녹시)비페닐	4,4'-옥시디프탈산 무수울
비스-4-([4-아미노페녹시]페닐)에테르	3,3',4,4',-디페닐설폰 테트라카르복실산-이무수울
4,4'-옥시디아닐린	
4,4'-디아미노디페닐 설피드	
4,4'-디아미노디페닐 설플론	
2,2-비스(4-[4-아미노페녹시]페닐)설플론	
9,10-비스(4-아미노페닐)-안트라센	

본 발명의 염료 성분은 적외선에서 자외선에 이르는 넓은 스펙트럼에 걸친 빛을 효과적으로 흡수할 수 있는 가용성 유기 염료 조합물이다. 염료가 폴리이미드 비하이클을 해리시키는 용매(이후 거론될 것이다) 내에서 가용성인 것이 매우 필수적이다. 본 발명의 특히 바람직한 실시예에서 중량/중량비 1:3 내지 1:5의 Orasol brown 6RL(Solvent brown 44) 내지 Orasol blue GN(Solvent blue 67)은 본 발명을 위한 매우 효과적인 성분을 제공할 것이다. 이러한 혼합물은 Brewer Science, Inc.에 의해 판매되며 상표명 DARC-100으로 상업적으로 입수 가능하다.

미국 특허 제4,822,718호의, 높은 고유저항의 흑색 코팅을 생성할 수 있는 청색, 적색, 주황색 등의 다른

염료의 조합물이 사용될 수 있다.

본 발명의 바람직한 실시예에서, 실질적 양의 폴리아미드 성분과 함께(적어도 50%), 모든 염료 성분들은 미국 특허 제4,822,718호에 개시된 흑색 코팅 조성에 따라 제공될 것이고, 위의 특허는 본 발명에 참고문헌으로 합체되어 있다.

본 발명에 특히 바람직한 염료는 Solvent Black 35(Zapon Black X50, BASF), Solvent Black 27(Zapon Black X51, BASF), Solvent Black 3(Neptun Black X60, BASF), Solvent Black 5(Flexo Black X12, BASF), Solvent Black 7(Neptun Black NB X14, BASF), Solvent Black 46(Neptun A Black X17, BASF), Solvent Black 47 (Neopin Black X58, BASF), Solvent Black 28(Orasol Black CN, Ciba-Geigy), Solvent Black 29(Orasol Black RL, Ciba-Geigy) 및 Solvent Black 45(Saviny Black RLS, Sandoz Corp.)을 포함한다.

안료-분산물

본 발명의 한가지 놀라운 점은 기본 블랙의 사용에 의존하지 않고도 초박막 두께에서 2.0 이상의 광학밀도를 얻을 수 있는 능력에 있다. 본 발명에서 사용되는 안료는 높은 표면적 및 강한 응집 경향을 가지는 사실상 거시적 입자이고, 얇고 가벼운 분산 집성을 또는 유동적 변형체를 생성할 수 있음에도 불구하고, 본 발명의 안료가 적당히 분산되고 폴리아미드/안료 용액과 혼합될 때, 우수한 균질성이 얻어진다.

본 발명의 안료는 구리, 망간, 크롬, 철, 마그네슘, 알루미늄, 주석, 아연, 티탄, 니켈, 코발트 및 이들의 혼합물의 금속 산화물로부터 선택된 무기 금속 산화물의 혼합물 또는 혼합 금속 산화물이다. 이들 금속 산화물은 소위 스피넬(spinel) 구조를 형성하기 위한 목적에 있어 바람직하다. 이들은 본 발명의 염료들과 예상 외의 상승효과를 보여 초박막 두께에서 2.0 이상의 O.D.를 얻는 반면, 이들의 연합된 표면 고유저항은 효과적인 STN 및 TFT 적용에 요구되는 한계인 $10^5 \Omega/\text{square}$ 이상의 크기이다.

적당한 안료로서 Bayer Corp.에 의해 시판되는 Fast Black 100과 같은 pigment Black 22(색상 지수(C.I.) 77429); Dainichiseika Color & Chemical Manufacturing Co., Ltd.(일본)에 의해 시판되는 Daipyroxide TM Black 3550 및 3551과 같은 Pigment Black 26(C.I. 77494); Engelhard Corporation에 의해 Harshaw 9875 M plus로 시판되는 Pigment Black 28(C.I. 77428) 및 Pigment Green 50(C.I. 77377)과 Pigment Blue(C.I. 77346)와의 혼합물, 및 Pigment Red(C.I. 77491) 등을 포함할 수 있다. 구리, 망간 및 철의 혼합 금속 산화물로 구성된 Pigment Black 26(C.I. 77494)를 이용하는 것이 특히 바람직하다.

본 발명의 안료 분산물을 생산하는데는 주된 입자 크기가 100nm 미만, 특히 50nm 미만인 안료를 사용하는 것이 바람직하다. 이들 안료들의 입자들은 또한 분산물의 안정성을 개선시키기 위하여 실리카, 알루미나 또는 지르코니아의 무기층으로 코팅될 수도 있다.

폴리아미드 비히를 및 용매 시스템 내의 안료의 뉴튼 분산에 효과적인 분산제가 바람직하였다. 양이온성 분산제, 특히 본 발명의 안료와 강한 친화력을 가지는 화학적 기와의 고분자량 블록 공중합체를 가지는 용액으로 구성된 양이온성 분산제가 특히 바람직하다. 특히 바람직한 분산제는 Byk-Chemie에 의해 상표명 Disperbyk-163으로 판매되는 것이다. 다른 이러한 양이온성은 예를 들어 상표명 Disperbyk-160, 161, 162, 164 및 166을 포함한다. 음이온성 및 비이온성 분산제 역시 적당하다. 이러한 분산제의 예가 표 2에 보여진다.

[표 2]

분산제	회사	이온 성질
Disperbyk-160	Byk-Chemie	양이온성
Disperbyk-161	Byk-Chemie	양이온성
Disperbyk-162	Byk-Chemie	양이온성
Disperbyk-163	Byk-Chemie	양이온성
Disperbyk-164	Byk-Chemie	양이온성
Disperbyk-166	Byk-Chemie	양이온성
Lactimon	Byk-Chemie	음이온성
Bykumen	Byk-Chemie	음이온성
Dumasperse 535	Hickson	음이온성
Dumasperse 540	Hickson	음이온성
Dumasperse 545	Hickson	음이온성
Mazesperse 85B	PPG	비이온성
Mazesperse SF 19	PPG	비이온성
Nuosperse 657	Huhs	비이온성
Nuosperse 700	Huhs	음이온성
Solsperse 12000	Zeneca	음이온성
Solsperse 27000	Zeneca	비이온성

분산은 예를 들어, Eiger Mini-100 모터 분쇄기에서 예를 들어 0.65mm 이티륨 안정화된 산화지르코늄 비드와 같은 적당한 비드를 이용하여 수행하였다.

바람직하게는 안료는 5중량%의 안료, 폴리아미드 전구체 용액(용액 내의 22.7% 고체) 및 실질적인 양의 용매를 포함하는 양으로 분산제를 가지는 뉴튼 분산물에 분산된다.

용매

폴리아미드 비하클 및 염료를 용해시키기에 효과적인 용매를 선택하였다. 폴리아미드/염료 성분 및 안료 분산에 가장 바람직한 용매는 N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 및 시클로헥산이다. 다른 적당한 용매는 디메틸 아세트아미드(DMAc), N,N-디메틸포름아미드(DMF), 비스-2-메틸에틸에테르(diglyme), 테트라하이드로푸르프릴 알콜(THFA), 디메틸설폴사이드(DMSO), 크실렌, 고리형 케톤, 알콜, 에스테르, 에테르 및 이것들의 혼합물이다. 이러한 염료의 폴리머/염료 용액은 앞서 거론한 효과적인 안료 분산에 적당할 것이다.

본 발명의 블랙 매트릭스 조성물은 (1) 스판코팅에 의해 기판에 적용될 수 있고, (2) RGB 화소를 이미화하는데 사용되는 것과 동일한 공정을 사용하여 이미지화될 수 있고, (3) 화소와 동일한 현상 공정을 사용하여 현상될 수 있고, (4) 2.4 O.D.의 400-700nm 영역에 걸쳐 1 미크론 막두께에 대한 평균 O.D.를 제공할 수 있다. 저장 수명은 우수하여, 즉 동결 상태에서 3 개월 또는 실온에서 3 주 정도이다. 표면 고유저항은 매우 높아, 즉 $10^{11} \Omega / \text{square}$ 범위이고, 생산비용은 스판트된 크롬 블랙 매트릭스보다 훨씬 낮다.

실시예

실시예 1

플라스틱 비이커에 11.6g의 N-메틸-피롤리돈(NMP), 82g의 시클로헥사논, 1.5g의 Disperbyk-163, 20g의 DARC 폴리머 및 30g의 Pigment Black 26을 첨가하였다. 혼합물이 균질해질 때까지 막대로 약 5분간 저었다. 이 안료 슬러리를 0.65mm 이트륨 안정화된 산화지르코늄 비드를 사용하여, 약 15분간 1000rpm에서 Eiger M-100 분쇄기로 첨가하였다. 비이커를 20g의 시클로헥사논으로 행구고, 이 행굼액을 분쇄기에 첨가하였다. 분쇄 속도를 3000rpm까지 천천히 높였다. 이 속도에서 안료를 2시간 동안 분쇄하였다. 기계식 젓게가 장착된 별도의 플라스틱 비이커 내에 32.4g의 DARC 폴리머(오직 NMP 내 22.9%)과 60g의 DARC 100을 첨가하였다. 혼합물을 10분 동안 저었다. 2시간 후에 DARC 폴리머 및 DARC 100의 혼합물을 1000rpm에서 분쇄기로 첨가하였다. NMP내에서 48.1g의 옥시디아닐린을 용해시킴으로써 DARC 폴리커를 합성하고, 51.8g의 피로멜리트산 이무수물을 첨가하고, 40°C에서 5시간 동안 반응하였다. 비이커를 50g의 N-메틸-피롤리돈으로 행구고, 그 행굼액을 1000rpm에서 분쇄기로 첨가하였다. 분쇄기는 300rpm에서 90분 동안 가동시켰다. 다음에 0.2μm 여과기를 통하여 제조물을 여과하였다. 제조물은 표 3에 요약되어 있다. 1 미크론의 두께 및 2.4의 O.D.에서 $5.6 \times 10^{11} \Omega / \text{square}$ 의 고유저항이 측정되었다.

[표 3]

화학적 구성성분	중량(g)
N-메틸-피롤리돈	61.6g
시클로헥사논	102g
Disperbyk-163	1.5g(안료 중량의 5%)
DARC 폴리머	52.4g(오직 NMP 내에 22.9%)
Pigment Black 26	30g
DARC 100	60g

표 4는 1 미크론 막두께에서 2.4의 광학밀도 및 $10^{11} \Omega / \text{square}$ 표면 고유저항을 위한 바람직한 조성(중량 %)을 설명하고 있다.

[표 4]

화학적 조성	중량%	최적치
폴리아미드산	4% - 8%	5.7%
착색제(염료+안료)	9% - 13%	11.5%
분산제	0.3% - 0.8%	0.8%
용매	80% - 85%	82.0%

실시예 2

플라스틱 비이커에 375g의 NMP, 375g의 시클로헥사논 및 250g의 Pigment Black 26(Daipyroxide TM Black 3551)을 첨가하여, 주된 입자 크기가 10 내지 20 nm가 되게 하고 그 표면을 얇은 실리카 층으로 덮였다. 혼합물을 균질해질 때까지 젓게로 약 5분간 저었다. 이 안료 슬러리를 직경 5mm를 가지는 석영 비드와 함께 볼 분쇄기에 첨가하고, 100-200rpm의 속도로 2주간 분쇄시켰다.

이 혼합물을 균질화장치(homogenizer)(Nihon Seiki Kaisha Ltd.)내에서 47.8g의 NMP와 21.0g의 시클로헥사논을 첨가함으로써 5분 동안 7,000 rpm의 속도로 분산하였다. 기계식 젓게가 장착된 별도의 플라스틱 비이커 내에 67.4g의 DARC 폴리머(오직 NMP 내 20%)과 54.8g의 DARC 100, 69.8g의 NMP 및 33.5g의 시클로헥사논을 첨가하였다. 혼합물을 균질화장치에서 7,000 rpm의 속도로 5분 동안 분산시켰다. 균질화장치에는 225.3g의 폴리머/염료 혼합물과 175.7g의 흑색 안료 슬러리를 첨가하였다. 균질화장치를 10분 동안 10,000 rpm에서 가동시켰다. 제조물은 다음에 0.2μm 여과기를 통하여 여과하였다. 제조물은 표 5에 요약되어 있다.

[표 5]

화학적 조성	중량%
폴리아미드산	4% - 8%
착색제	6% - 10%
분산제	0.1% - 0.4%
용매	85% - 90%

($O.D. = 1$ 미크론 막두께와 $3.3 \times 10^{11} \Omega/\text{square}$ 의 고유저항에서 2.0)

산업상이용가능성

이용방법(적용)

좋은 해상도와 넓은 β -베이킹(bake) 창을 얻기 위해 포토리토그래피 공정을 적용한다. 프라임 기판을 세척한다. Shipley의 접착성 측진제인 APX-K1을 3000rpm에서 30초 동안 코팅하고 175°C의 고온판에서 30초 동안 굽는다. 블랙 매트릭스 제조물을 750rpm에서 90초 동안 APX-K1 코팅 기판에서 코팅하고, α -베이킹하여 100°C의 고온 판상에서 60초 동안 용매를 증발시킨다. 다음에 이 코팅물을 120-180°C의 대류 오븐에서 30분 동안 β -베이킹한다. 폴리아미드산은 이 공정에서 30%-50% 이미드화된다. 포토레지스트를 5000rpm에서 30초 동안 코팅하고, 100°C의 고온판상에서 30초 동안 소프트 베이킹하고, 노광 및 현상한다. 포토레지스트를 안전띠 내에서 벗겨낸다. 블랙 매트릭스 제조물은 최종적으로 30분 동안 250 °C의 오븐 베이킹에서 경화되고 이로서 이미드화 공정이 완성된다. 다른 색을 적용하고 가공하였다.

특징적 성질

도 1은 본 발명에 따른 블랙 매트릭스의 제조 공정을 설명하는 플로우 챕터이다. 도 2는 실시예 1에서 얻은 1 μm 필름의 투과 스펙트럼을 보인 그래프이다. 이 물질은 높은 광학밀도 및 고유저항이라는 목적에 상응한다. 도 3은 대류 오븐 및 고온 판 베타-베이킹 공정을 사용한 리토그래피 데이터 세트를 보인 것이다. 리토그래피 결과는 넓은 가공 범위를 보인다. 넓은 범위의 중간 온도(베타-베이킹)내에서 1 μm 막 두께에서 3 μm 아래로의 분해능(resolution)이 얻어질 수 있다. 도 4는 분해능 대거의 사진을 설명하는 모형도이다. 도 5는 방부제 제거 및 최종 경화 후에 블랙 매트릭스 재료의 주사전자현미경사진(SEM)을 보인 것이다. 좋은 측벽 한계가 화소 패턴에 명백하다. 도 6은 경화된 필름의 전형적 표면 조활도 측정을 설명하는 개략적 도표이다. 분해능 대거에 근접한 영역에서 리토그래피 시험 샘플에 표면 조활도 측정을 행하였다. 이 표면은 블랙 매트릭스 적용에 아주 적합한 균질한 극소의 조활도를 가진다. 1 μm 막에 대한 고유저항 측정값은 $10^{11} \Omega/\text{cm}^2$ 와 거의 비슷하고, 따라서 광학적 밀도 및 전기적 성질의 좋은 균형을 제공한다. 이 조성물은 스피노팅을 적용할 수 있고, RGB 화소에 사용되는 것과 같은 공정을 이용하여 이미지화 및 현상할 수 있다. 400-700nm 영역에 있어서 1 μm 막 두께에 대한 평균 광학밀도는 2.40이다. 이 재료는 좋은 저장 수명을 가진다(냉동장치에서 석달, 실온에서 3 주). 이것은 크롬 블랙 매트릭스에 비교하여 낮은 비용을 갖는다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

1.0 미크론 이하의 두께로 코팅시 $10^5 \Omega/\text{square}$ 보다 더 큰 표면 고유저항과 2.0 이상의 광학밀도를 가지는, 포토리토그래피 방식으로 이미지화가능한(imageable) 블랙 매트릭스 코팅재료에 있어서,

- 폴리아미드 전구체 비히클 및 이에 대한 용매 시스템과,
 - 상기 비히클 및 용매 시스템에 실질적으로 완전히 용해될 수 있고, 자외선에서 적외선에 이르는 넓은 스펙트럼에 걸쳐 실질적으로 모든 빛을 흡수하는데 효과적인 가용성 광흡수 염료 또는 염료 혼합물과,
 - 뉴튼 분산물 중의 색상이 실질적으로 흑색인 혼합 금속 산화물 비-탄소 흑색 안료 또는 안료들의 혼합물 및 분산제,
- 로 본질적으로 구성된 것을 특징으로 하는, 포토리토그래피 방식으로 이미지화 가능한 블랙 매트릭스 코팅 재료.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 폴리아미드 비히클 용매 시스템은 NMP와 시클로헥사논의 유효 혼합물이고, 상기 염료 혼합물은 중량/중량 비율 1:3 내지 1:5의 Orasol brown 6RLN과 Orasol blue GN이고, 상기 혼합 금속 산화물 안료는 구리, 망간, 크롬, 철, 마그네슘, 알루미늄, 아연, 주석, 티탄, 니켈, 코발트 또는 이것들의 혼합물의 스피넬형 구조 산화물로 이루어진 군 중에서 선택된 것을 특징으로 하는 블랙 매트릭스 코팅 재료.

청구항 3

제 1 항에 있어서, solvent black 3부터 solvent black 47까지의 색상 인덱스로 특정된 염료를 가지는 것을 특징으로 하는 블랙 매트릭스 코팅 재료.

청구항 4

제 1 항에 있어서, C.I.77428부터 77494까지로 특정된 안료를 가지는 것을 특징으로 하는 코팅 재료.

청구항 5

제 1 항에 있어서, 상기 폴리아미드 비히클은

- a. ODA 와 PMDA 및
- b. ODA 와 BTDA의 반응 생성물의 군으로부터 선택된 것을 특징으로 하는 코팅 재료.

청구항 6

제 2 항에 있어서, 중량% 조성이 4% 내지 8%의 폴리아미드 비히클, 50% 내지 80%의 용매, 85% 내지 13%인, 염료 대 안료의 중량/중량 비가 1:15 내지 3:15인 염료 플러스 안료를 가지며, 상기 안료는 구리, 망간 및 철의 혼합 금속 산화물로부터 제조되고 77494의 C.I.를 가지는 pigment black 260이고, pigment black 260에 대해 강한 친화성을 가지는 화학적 기를 가지는 고분자량 블록 공중합체로부터 제조된 0.3% 내지 0.8%의 양이온성 분산제를 가지는 것을 특징으로 하는 블랙 매트릭스 코팅 재료.

청구항 7

제 6 항에 있어서, 적어도 $10^{11} \Omega/\text{square}$ 의 고유저항을 가지는 것을 특징으로 하는 코팅 재료.

청구항 8

제 1 항에 있어서, 상기 안료 분산물은 100nm보다 작은 입자크기를 가지는 안료 입자를 포함하는 것을 특징으로 하는 코팅 재료.

청구항 9

제 1 항에 있어서, 상기 안료의 표면은 실리카, 알루미나 및 지르코니아로 이루어진 군으로부터 선택된 재료로 코팅된 것을 특징으로 하는 코팅 재료.

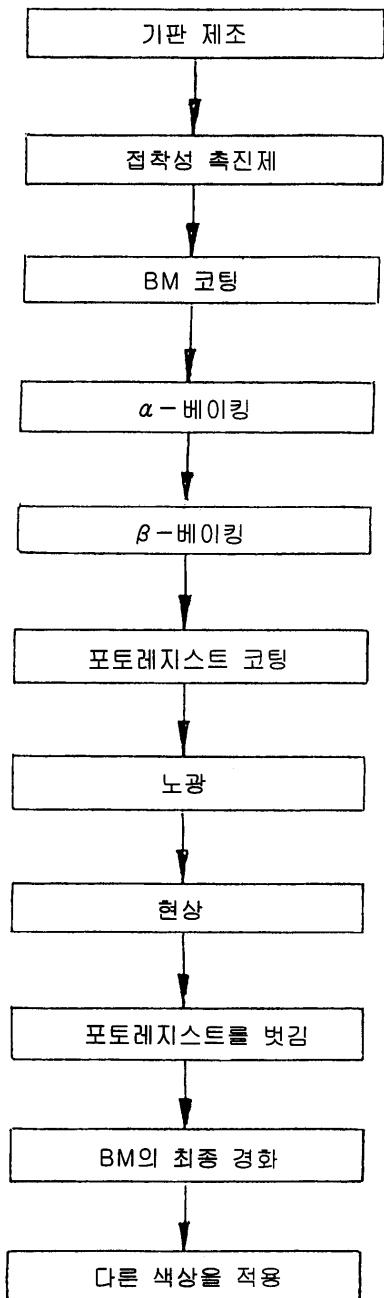
청구항 10

STN 또는 TFT 화소 용도를 위한 유기 블랙 매트릭스 코팅 재료를 제조하는 방법에 있어서,

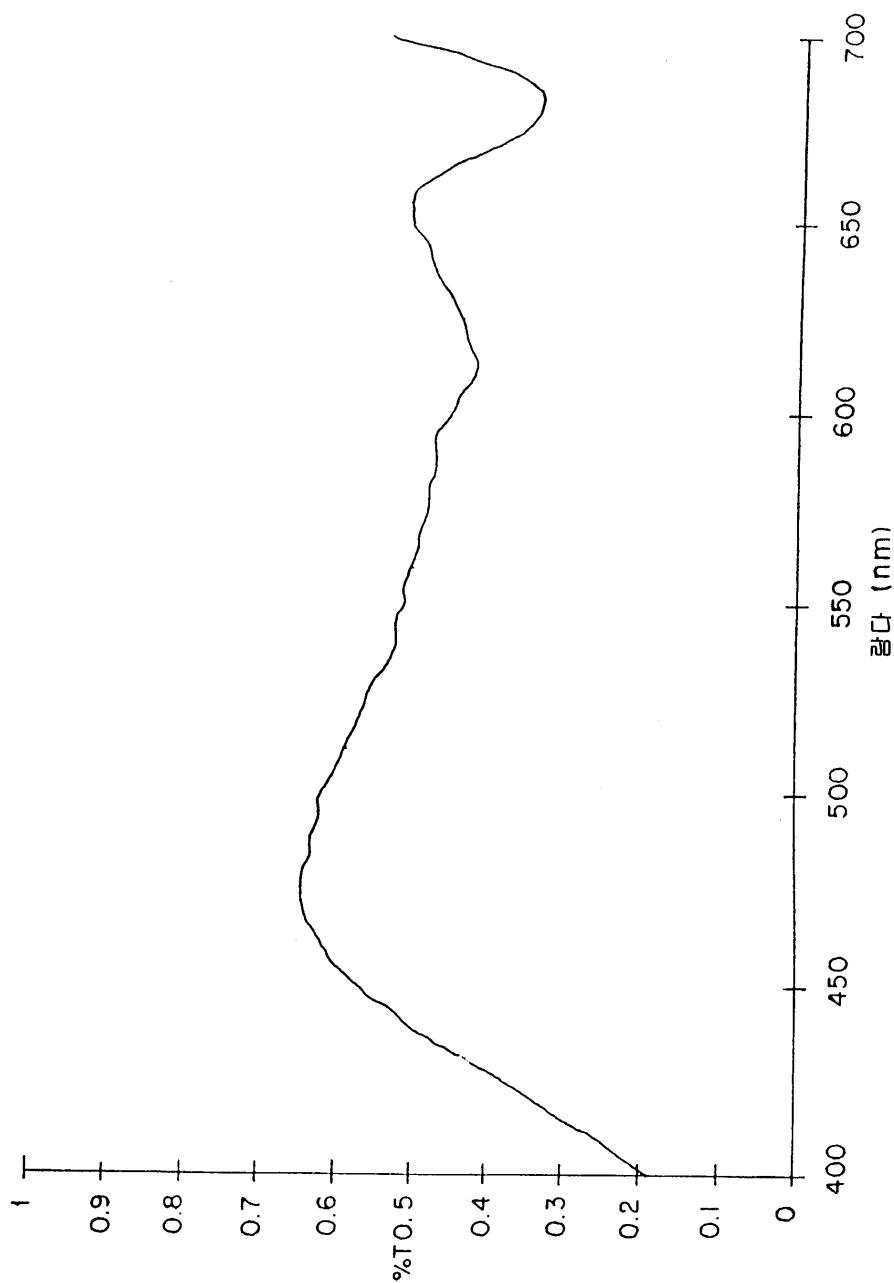
- a. 높은 고유저항의 흑색 코팅을 형성할 수 있는, 폴리아미드 전구체 비히클 및 광-흡수 유기 광역 스펙트럼 광-흡수 염료 및 유효 용매와,
- b. 상기 유효 용매 내에 유효 분산제와 함께 100nm보다 작은 입자 크기에서 77428 내지 77494의 C.I.를 가지고, 구리, 망간 및 철의 혼합 금속 산화물로 이루어지는, 흑색 안료의 뉴튼 분산물을 혼합하는 것을 포함하고, 상기 염료 및 안료는 약 1:15 내지 3:15의 중량/중량 비로 존재하며, 이로써 카본 블랙을 혼합할 필요없이 초박막 코팅 두께에서 코팅재료 광학밀도가 2.0을 넘는 것을 특징으로 하는 방법.

도면

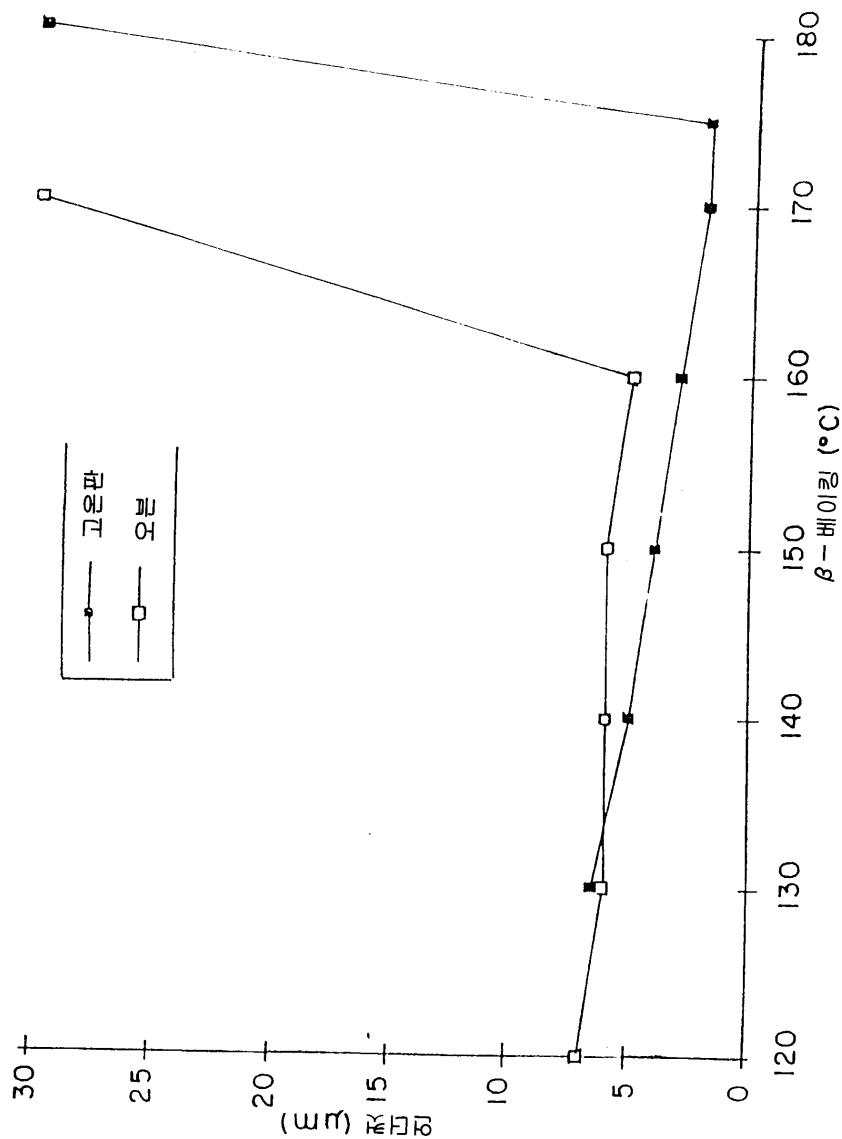
도면1



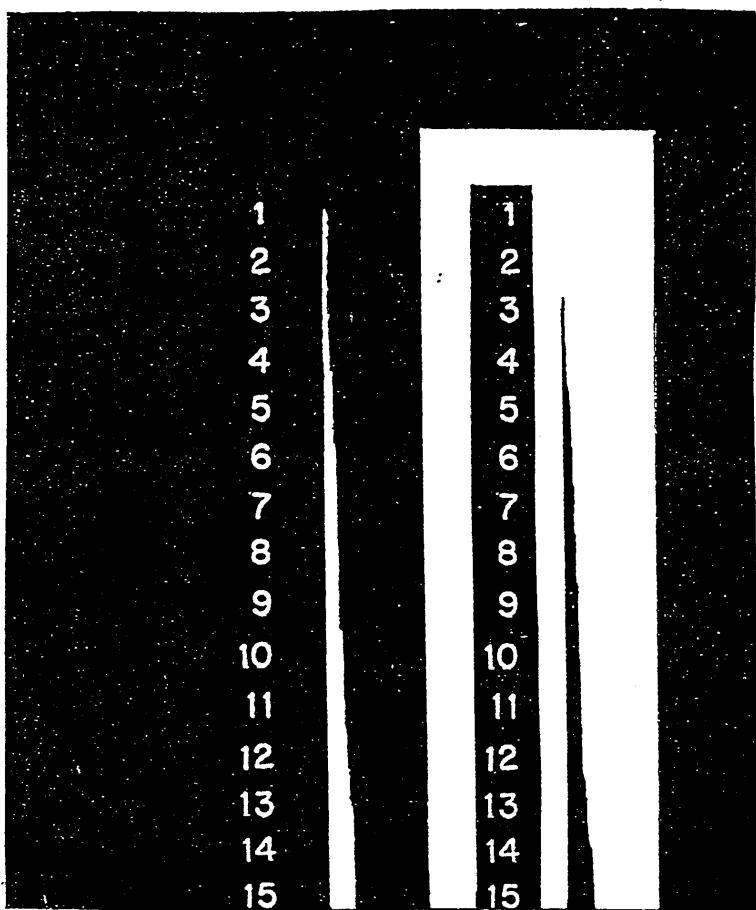
도면2



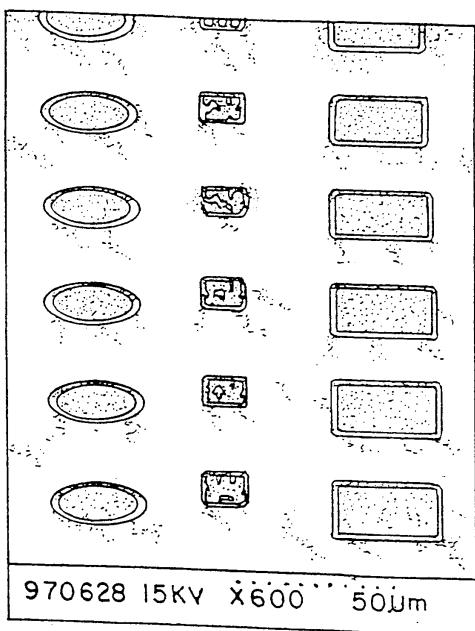
도면3



도면4



도면5



도면6

