

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5779986号
(P5779986)

(45) 発行日 平成27年9月16日 (2015.9.16)

(24) 登録日 平成27年7月24日 (2015.7.24)

(51) Int. Cl.

F I

C O 3 C 8/24 (2006.01)

H O 1 J 9/02 (2006.01)

H O 1 J 9/26 (2006.01)

H O 1 J 11/22 (2012.01)

C O 3 C 8/16 (2006.01)

C O 3 C 8/24

H O 1 J 9/02

H O 1 J 9/26

H O 1 J 11/22

C O 3 C 8/16

F

A

請求項の数 4 (全 24 頁)

(21) 出願番号 特願2011-118914 (P2011-118914)
 (22) 出願日 平成23年5月27日 (2011.5.27)
 (65) 公開番号 特開2012-246175 (P2012-246175A)
 (43) 公開日 平成24年12月13日 (2012.12.13)
 審査請求日 平成26年5月7日 (2014.5.7)

(73) 特許権者 000003159
 東レ株式会社
 東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号
 (72) 発明者 田辺 美晴
 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株
 式会社滋賀事業場内
 (72) 発明者 田中 明彦
 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株
 式会社滋賀事業場内
 (72) 発明者 三宅 真弥
 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株
 式会社滋賀事業場内

審査官 吉川 潤

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ガラスペースト、プラズマディスプレイ用部材の製造方法およびプラズマディスプレイ用部材

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

有機溶剤と重合性有機成分および光重合開始剤を含む有機固形分とガラス転移点が380
 ～480 の範囲内である低融点ガラスを含む無機固形分とを含有し、前記低融点ガラ
 スの B_2O_3 の含有量が20～50質量%の範囲内であり、 SiO_2 、 ZnO および Al_2O_3
 の含有量の合計が25～55質量%の範囲内、 LiO_2 、 Na_2O および K_2O の
 含有量の合計が15～25質量%の範囲内であり、かつ、 SiO_2 の含有量が4.6～3
 0.2質量%、 ZnO の含有量が2.4～21.1質量%、 Al_2O_3 の含有量が9.0
 ～24.2質量%、 Li_2O の含有量が3.4～7.2質量%、 Na_2O の含有量が0～
 10.2質量%、 K_2O の含有量が5.3～17.0質量%、 MgO の含有量が0.3～
 0.6質量%、 CaO の含有量が0.4～0.8質量%、および、 BaO の含有量が1.
 1～2.3質量%の範囲内であり、無機固形分として、前記低融点ガラス90～95質量
 %とガラス転移点が600～1000 の範囲内である高融点ガラスを5～10質量%と
 を含むことを特徴とした感光性ガラスペースト。

【請求項2】

前記低融点ガラス中の LiO_2 、 Na_2O および K_2O の含有量の合計を SiO_2 、 ZnO
 および Al_2O_3 の含有量の合計で除した値が0.4～0.6の範囲内であることを特
 徴とする請求項1記載の感光性ガラスペースト。

【請求項3】

基板上に、隔壁形成用感光性ガラスペーストを塗布する工程、前記隔壁形成用感光性ガラ

スペース塗布層をフォトリソを介して露光する工程、前記露光した感光性ガラスペースト塗布層上に封着層形成用感光性ガラスペーストを塗布する工程、前記露光した隔壁形成用感光性ガラスペースト塗布層および前記封着層形成用感光性ガラスペースト塗布層の積層膜をフォトリソを介して一括して露光する工程、現像する工程、焼成する工程を経て、放電空間を仕切るための隔壁および封着層を形成するプラズマディスプレイ用部材の製造方法であって、前記封着層形成用感光性ガラスペーストとして請求項 1 または 2 記載の感光性ガラスペーストを用いることを特徴とするプラズマディスプレイ用部材の製造方法。

【請求項 4】

請求項 3 記載のプラズマディスプレイ用部材の製造方法によって得られるプラズマディスプレイ用部材。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ガラスペースト、プラズマディスプレイ用部材の製造方法およびプラズマディスプレイ用部材に関する。

【背景技術】

【0002】

プラズマディスプレイパネル（PDP）は液晶パネルに比べて高速の表示が可能であり、かつ大型化が容易であることから、OA 機器および広報表示装置等の分野に浸透している。また、高品位テレビジョンの分野等で活用されている。

20

【0003】

PDP は、前面板と背面板の 2 枚のガラス基板の間に作られた僅かな隙間を放電空間とし、アノードおよびカソード電極間にプラズマ放電を生じさせ、放電空間内に封入されているガスから発生した紫外線を、放電空間内に設けた蛍光体にあてて発光させることにより表示を行うものである。この場合、電極は前面板と背面板にそれぞれストライプ状に配置され、複数本の電極が平行にあり、前面板の電極と背面板の電極は僅かの隙間を介して対向し、かつ互いに直交するように形成される。PDP の中で、蛍光体によるカラー表示に適した 3 電極構造の面放電型 PDP は、互いに平行に隣接した一対の表示電極からなる複数の電極対と、各電極対と直交する複数のアドレス電極とを有する。また、背面板には光のクロストークを防ぎ、放電空間を確保するための隔壁が、電極間のスペースに形成される。さらに、その放電空間内に蛍光体が形成されている。

30

【0004】

前面板と背面板との封着は、パネルの周辺部分に封着用ガラスフリットを含むペーストを塗布後、封着用ガラスフリットが軟化する温度での熱処理によって行うのが通常の方法であるが、この場合、基板の反りや隔壁高さのバラツキにより、背面板の放電空間を仕切る隔壁と前面板との間にできる隙間の大きさにバラツキがあり、クロストークや振動によるノイズの原因となる場合があった。隔壁を精度良く形成する方法としては、感光性ペーストを用いる方法が提案されているが、この方法によれば高精細な隔壁を精度良く形成できるが、基板の反りが発生する場合など、高さ方向のバラツキに関しては、精度が十分に制御できない（例えば、特許文献 1）。一方、こういった課題を解決するために、背面板に形成された隔壁と前面板の間に隔壁高さ調整層や封着層を設けるなどの方法が提案されている（例えば、特許文献 2）。特許文献 2 に記載されている隔壁高さ調整層は、前記の課題には有効であるものの、大型・大面積に形成された隔壁頂部に精度良く形成する方法がなく、特に、昨今のハイビジョンやフルハイビジョンのように高精細化が進んだ状況では、特許文献 2 のような隔壁高さ調整層を隔壁頂部に精度よく形成することが困難となっていた。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

50

【特許文献1】特開平9-310030号公報

【特許文献2】特開平8-185802号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、ペースト安定性、密着性に優れ、クロストークやノイズを防止し低消費電力のプラズマディスプレイを実現可能な封着層を高精度に形成することができる感光性ガラスペーストを提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

すなわち、本発明は、有機溶剤と重合性有機成分および重合開始剤を含む有機固形分とガラス転移点が380～480の範囲内である低融点ガラスを含む無機固形分とを含有し、前記低融点ガラスの B_2O_3 の含有量が20質量%～50質量%であり、 SiO_2 、 ZnO および Al_2O_3 の含有量の合計が25質量%～55質量%の範囲内、 LiO_2 、 Na_2O および K_2O の含有量の合計が15質量%～25質量%の範囲内であり、かつ、 SiO_2 の含有量が4.6～30.2質量%、 ZnO の含有量が2.4～21.1質量%、 Al_2O_3 の含有量が9.0～24.2質量%、 Li_2O の含有量が3.4～7.2質量%、 Na_2O の含有量が0～10.2質量%、 K_2O の含有量が5.3～17.0質量%、 MgO の含有量が0.3～0.6質量%、 CaO の含有量が0.4～0.8質量%、および、 BaO の含有量が1.1～2.3質量%の範囲内であり、無機固形分として、前記低融点ガラス90～95質量%とガラス転移点が600～1000の範囲内である高融点ガラスを5～10質量%とを含むことを特徴とした感光性ガラスペーストに関する。

【0008】

本発明の感光性ガラスペーストにおいては、低融点ガラス中の LiO_2 、 Na_2O および K_2O の含有量の合計を SiO_2 、 ZnO および Al_2O_3 の含有量の合計で除した値が0.4～0.6の範囲内であることが好ましい。

【0009】

また、本発明の感光性ガラスペーストにおいては、無機固形分として、前記低融点ガラス90質量%～95質量%とガラス転移点が600～1000の範囲内である高融点ガラスを5質量%～10質量%とを含むことが好ましい。

【0010】

また、本発明は、基板上に、隔壁形成用感光性ガラスペーストを塗布する工程、前記隔壁形成用感光性ガラスペースト塗布層にフォトリソを介して露光する工程、前記露光した感光性ガラスペースト塗布層上に封着層形成用感光性ガラスペーストを塗布する工程、前記露光した隔壁形成用感光性ガラスペースト塗布層および前記封着層形成用ガラスペースト塗布層の積層膜をフォトリソを介して一括して露光する工程、現像する工程、焼成する工程を経て、放電空間を仕切るための隔壁および封着層を形成するプラズマディスプレイ用部材の製造方法であって、前記封着層形成用感光性ガラスペーストとして上述の感光性ガラスペーストを用いることを特徴とするプラズマディスプレイ用部材の製造方法に関する。

【0011】

さらに、本発明は、前記製造方法により得られたプラズマディスプレイ用部材に関する。

【発明の効果】

【0012】

本発明の感光性ガラスペーストは、ペースト安定性、加工性、密着性に優れ、封着層を精度よく形成することができる。また、これを用いることによって、高性能なプラズマディスプレイを低コストで製造することができる。

【発明を実施するための形態】

【0013】

本発明のガラスペーストは、有機溶剤と重合性有機成分および重合開始剤を含む有機固形分とガラス転移点が $380 \sim 480$ の範囲内である低融点ガラスを含む無機固形分とを含有する。

【0014】

従来のプラズマディスプレイ用隔壁を形成するために用いる隔壁形成用感光性ガラスペーストにおいては、焼成時の隔壁形状保持のために、比較的軟化点が高いガラスフリットを使用し、また、ファインピッチで高アスペクト比のパターンを形成するために、ガラス粉末の屈折率を有機成分の屈折率と合わせる目的で、比較的屈折率の小さいガラスフリットを用いてきた。しかしながら、このような隔壁形成用感光性ガラスペーストを用いた方法では、基板の反りや隔壁の高さバラツキが発生した場合に、クロストークやノイズが発生するといった問題があった。これを解消するためには、隔壁頂部と前面板とを封着時の加熱工程で密着させることが有効である。そのためには、隔壁頂部に封着層を形成する必要があるが、その形成方法としては、隔壁パターンを焼成して形成した後、封着層形成用ペーストをスクリーン印刷やロールコーターを用いて塗布し、封着時に前面板と密着させる方法がある。この場合、封着層形成用ガラスペーストに含まれるガラスは、封着工程での加熱温度で前面板と密着する程度に軟化するため、ガラスの成分として PbO 、 Bi_2O_3 などの成分を多く含み、有機成分とガラスとの屈折率差が大きくなる傾向にあった。このことにより、従来の隔壁形成工程に加え封着層形成工程を別途必要とするためコスト的に問題があった。さらに高精細に形成された隔壁頂部のみに封着層形成用ガラスペーストを塗布するには精度面で課題があった。そこで、隔壁形成用感光性ガラスペーストを塗布した塗布膜上に、本発明の感光性ガラスペーストを塗布し、フォトマスクを介して一括して露光、現像した後に、焼成することにより、封着層を隔壁頂部に精度良く形成することが可能となる。

【0015】

本発明の感光性ガラスペーストは、封着工程での加熱温度で前面板と密着する程度に軟化するため、含有する低融点ガラス粉末のガラス転移点は $380 \sim 480$ であることが必要である。 380 より低いと形状保持性が悪く、 480 を超えると前面板との密着性が不十分となる。同様に、ガラス粉末の屈伏点は、 $470 \sim 510$ であることが好ましい。 470 より低いと焼成時の脱バインダー性が悪くなり、焼成後の封着層に空隙ができ、封着時に欠けなどの欠陥が生じる恐れがある。 510 を超えると前面板との密着性が不十分となる。さらに、ガラス粉末の軟化点は $515 \sim 550$ であると好ましい。 515 より低いと脱バインダー性が不十分になり、また焼成時の形状保持性が悪く、均一な封着層が得られない。 550 よりも高いと前面板との密着性が不十分となる。

【0016】

本発明の感光性ガラスペーストに含まれる低融点ガラス粉末の B_2O_3 の含有量は $20 \sim 50$ 質量%の範囲内である必要がある。 B_2O_3 の含有量が 20 質量%未満であると、封着時に形状を保持できないという問題がある。 50 質量%を超えると、封着時に前面板との密着性が不十分である問題がある。また、 SiO_2 、 ZnO および Al_2O_3 の含有量の合計は $25 \sim 55$ 質量%の範囲内である必要がある。 SiO_2 、 ZnO および Al_2O_3 の含有量の合計が 25 質量%未満だと焼成時の脱バインダー性が不十分となり、泡を発生し封着時に欠け、剥がれ等の欠陥が生じやすくなる問題がある。 55 質量%を超えるとガラス粉末の転移点、屈伏点、軟化点が高くなることで、封着時の前面板との密着性が不十分となる問題がある。

【0017】

本発明の感光性ガラスペーストに含まれる低融点ガラスの LiO_2 、 Na_2O および K_2O の含有量の合計は $15 \sim 25$ 質量%の範囲内である必要がある。 LiO_2 、 Na_2O および K_2O の含有量の合計が 15 質量%未満だと封着工程の加熱温度で十分に軟化できず、前面板との密着性が不十分という問題がある。 25 質量%を超えるとペーストの増粘やゲル化によって、塗布ができないか、塗布をしても封着時の加熱工程で形状を保持できな

いという問題を生じる。

【0018】

さらに LiO_2 、 Na_2O および K_2O の含有量の合計を SiO_2 、 ZnO および Al_2O_3 の含有量の合計で除した値が0.4～0.6の範囲内であることが必要である。この値を0.4未満であれば、封着工程の加熱温度で十分に軟化することができず、前面板との密着性が不十分という問題がある。0.6より大きいと、ペーストの塗布ができないか、封着時に形状を保持できない問題がある。

【0019】

以下、本発明の感光性ガラスペーストに含まれる低融点ガラスについて説明する。

【0020】

本発明のペーストに含まれる低融点ガラスは、 SiO_2 、 ZnO と Al_2O_3 を1種以上含むのが好ましい。より好ましくはガラス中の SiO_2 、 ZnO および Al_2O_3 の含有量が合計で25質量%～55質量%である。この範囲であると、焼成時の脱バインダーが可能であり、封着工程の加熱温度で十分に形状を保持することができる。

【0021】

さらに本発明の感光性ガラスペーストに含まれる低融点ガラスは、 B_2O_3 を含み、 B_2O_3 の量は10質量%～60質量%であるとよく、より好ましくは20質量%～50質量%である。この範囲であると、焼成時の脱バインダーが可能となり、封着時に形状を保持することができる。またプラズマディスプレイパネルの電気特性を良好に発現することができる。

【0022】

また本発明の低融点ガラスは、 LiO_2 、 Na_2O および K_2O のうち、少なくとも1種類を15質量%～35質量%含有することが好ましい。より好ましくは15～25質量%である。この範囲であると、封着時の加熱温度で十分に軟化し、前面板と密着することのできる封着層を得ることができる。

【0023】

さらに本発明の低融点ガラスは、 LiO_2 、 Na_2O および K_2O の含有量の合計を SiO_2 、 ZnO および Al_2O_3 の含有量の合計で除した値が0.3～0.6の範囲内であると好ましく、より好ましくは0.4～0.6の範囲内のときである。この範囲であると、焼成時の脱バインダーを促し、封着時に軟化し、前面板との密着性が良好である。

【0024】

また前述の LiO_2 、 Na_2O および K_2O のアルカリ金属以外に例えば、 BaO 、 CaO などアルカリ土類金属類、 MgO を含んでもよい。また B_2O_3 以外には P_2O_3 、 SiO_2 、 ZnO と Al_2O_3 以外に、 ZrO 、 TiO_2 を含んでもよい。

【0025】

また本発明の低融点ガラスは、 Bi_2O_3 を1質量%まで微量で含んでもよい。 Bi_2O_3 を微量含有すると、密着性を向上することができる。この範囲を超えて含有すると、有機固形成分とガラスの屈折率差が大きくなり、封着層と、隔壁層を形成するときに露光が十分に透過せず、使用が難しい。また、焼成した後に泡を発生し、パターンに欠けなどを生じることで好ましくない。

【0026】

つぎに本発明の感光性ガラスペーストに含まれる無機固形分について説明する。

【0027】

本発明の感光性ガラスペーストの無機固形分は上述の低融点ガラスに加え、封着層の形状保持性を確保するために、焼成温度で軟化しない高融点ガラスを少量含むことにより形状保持性と密着性を調整することも可能である。無機固形分として、低融点ガラスを90質量%～95質量%とガラス転移点が600～1000の高融点ガラスとを5質量%～10質量%を含むとより好ましく使用できる。無機固形分中、低融点ガラスに対し、高融点ガラスが10質量%を越えて多く含むと、封着時の前面板との密着性が悪化する。

10

20

30

40

50

上述のガラス粉末の体積平均粒子径は、作製しようとする隔壁の線幅や高さを考慮して適宜選択すればよいが、 $1.5\text{ }\mu\text{m}$ より大きく $5.0\text{ }\mu\text{m}$ 未満であることが好ましく、 $1.7\text{ }\mu\text{m}$ より大きく $4.0\text{ }\mu\text{m}$ 未満であることがより好ましい。体積平均粒子径が $1.5\text{ }\mu\text{m}$ 以下であるとペースト内でガラス粉末同士が凝集しやすく、均一な隔壁形状を妨げる傾向がある。 $5.0\text{ }\mu\text{m}$ 以上だとパターン形成時に良好な形状が得られない、また、隔壁に断線や欠けを発生させやすい問題を生じる。

【0028】

ここで、体積平均粒子径とは、レーザー回折散乱式の粒度分布計を用いて測定した粉末の体積平均径を指す。

【0029】

また、ガラス粉末の最大粒子サイズは、 $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $15\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。最大粒子サイズが $20\text{ }\mu\text{m}$ を超えるとパターン形成時に断線や欠けを発生させやすく、また、巨大粒子が異常突起として残り、パネル作製時に前面板と接触して断線や前面板不良を発生させ易い傾向がある。ガラス粉末の比表面積は、 $1.0\sim 4.0\text{ cm}^2/\text{g}$ であることが好ましく、 $1.5\sim 3\text{ cm}^2/\text{g}$ であることがより好ましい。ガラス粉末の比表面積がこの範囲を満たすことにより、ペースト内でガラス粉末同士が凝集することを抑制でき、ペースト中のガラス粉末を均一に分散することができる。このことにより、精度良いパターン形成が可能となる。

本発明の感光性ガラスペーストは上述の低融点ガラスを含む無機固形分の体積比率と有機溶剤を除く有機固形分の体積比率を $30:70\sim 60:40$ に制御することが好ましい。無機固形分比率が $30:70$ より小さくなると有機固形分が多くなりすぎ、焼成収縮の際にパターンの変形が見られる場合がある。無機固形分比率が $60:40$ を超えると、パターン形成性が悪化し、高精細のパターンが得られないという問題が発生する。ペースト中のガラス粉末は、ガラス粉末の比重にあわせて前述の体積比率を満たすように添加量を変更する。

【0030】

本発明の感光性ガラスペーストは有機溶剤と重合性有機成分および光重合開始剤を含む有機固形分を含有する。

【0031】

有機溶剤は均一な塗布膜を得るために含ませる必要がある。有機溶剤の含有量は、ガラス粉末の比重によって変化するが、ペースト中に $15\text{ 質量}\%\sim 50\text{ 質量}\%$ であることが好ましい。これ以外の範囲では、ペーストの塗布が上手くできず、均一な膜が得られない。また、このとき使用される有機溶剤としては、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、メチルエチルケトン、ジオキサン、アセトン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、イソブチルアルコール、イソプロピルアルコール、ブタノール、テトラヒドロフラン、ジメチルスルフォキシド、 γ -ブチロラクトン、プロモベンゼン、クロロベンゼン、ジプロモベンゼン、ジクロロベンゼン、プロモ安息香酸、クロロ安息香酸、テルピネオール、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテートなどやこれらのうちの1種以上を含有する有機溶剤混合物が好ましく用いられる。

【0032】

重合性有機成分はガラスペーストを安定に塗布し、封着層を加工形成するのに必要となる。重合性有機成分は、モノマー、オリゴマー、ポリマーのうち少なくとも1種類から選ばれ、感光性の機能を有していることが好ましい。開始剤は光重合開始剤を用いると好ましく、光架橋反応によって重合性有機成分が重合または架橋するなどして、ペーストの塗布膜を硬化し、封着層パターンを形成できる。光重合開始剤は露光パターンを制御するのに有用であり、高精細なパターンを得ることができる。また熱重合開始剤を補助的に使用することもできるが、限定的である。この他に本発明のガラスペーストの有機固形分としては、増感剤、増感助剤、重合禁止剤、可塑剤、増粘剤、酸化防止剤、分散剤、有機あるいは無機の沈殿防止剤などの添加剤成分を加えたものがあげられる。

以下、本発明の有機固形分について具体的に記載する。

【0033】

モノマーとしては、炭素 - 炭素不飽和結合を含有する化合物であることが好ましく、その具体的な例としては、単官能および多官能の(メタ)アクリレート類、ビニル系化合物類、アリル系化合物類などを用いることができる。例えば、メチルアクリレート、エチルアクリレート、*n*-プロピルアクリレート、イソプロピルアクリレート、*n*-ブチルアクリレート、*sec*-ブチルアクリレート、イソ-ブチルアクリレート、*tert*-ブチルアクリレート、*n*-ペンチルアクリレート、アリルアクリレート、ベンジルアクリレート、ブトキシエチルアクリレート、ブトキシトリエチレングリコールアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、ジシクロペンタニルアクリレート、ジシクロペンテニルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、グリセロールアクリレート、グリシジルアクリレート、ヘプタデカフロロデシルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、イソボニルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、イソデシルアクリレート、イソオクチルアクリレート、ラウリルアクリレート、2-メトキシエチルアクリレート、メトキシエチレングリコールアクリレート、メトキシジエチレングリコールアクリレート、オクタフロロペンチルアクリレート、フェノキシエチルアクリレート、ステアリルアクリレート、トリフロロエチルアクリレート、アリル化シクロヘキシルジアクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレート、1,3-ブチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ジペンタエリスリトールモノヒドロキシペンタアクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート、グリセロールジアクリレート、メトキシ化シクロヘキシルジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、トリグリセロールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、アクリルアミド、アミノエチルアクリレート、フェニルアクリレート、フェノキシエチルアクリレート、ベンジルアクリレート、1-ナフチルアクリレート、2-ナフチルアクリレート、ビスフェノールAジアクリレート、ビスフェノールA-エチレンオキサイド付加物のジアクリレート、ビスフェノールA-プロピレンオキサイド付加物のジアクリレート、チオフェノールアクリレート、ベンジルメルカプタンアクリレート等のアクリレート、また、これらの芳香環の水素原子のうち、1~5個を塩素原子または臭素原子に置換したモノマー、もしくは、スチレン、*p*-メチルスチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、塩素化スチレン、臭素化スチレン、*p*-メチルスチレン、塩素化 *p*-メチルスチレン、臭素化 *p*-メチルスチレン、クロロメチルスチレン、ヒドロキシメチルスチレン、カルボキシメチルスチレン、ビニルナフタレン、ビニルアントラセン、ビニルカルバゾール、および、上記化合物の分子内のアクリレートを一部もしくはすべてをメタクリレートに変えたもの、*p*-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、1-ビニル-2-ピロリドンなどがあげられる。本発明ではこれらを1種または2種以上使用することができる。

【0034】

これら以外に、不飽和カルボン酸等の不飽和酸を加えることによって、感光後の現像性を向上させることができる。不飽和カルボン酸の具体的な例としては、アクリル酸、メタアクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、ビニル酢酸、またはこれらの酸無水物などがあげられる。

【0035】

これらモノマーの含有率は、ペースト中の3質量%~15質量%の範囲内であることが好ましい。これ以外の範囲では、パターンの形成性の悪化、硬化後の硬度不足が発生するため好ましくない。

【0036】

また、オリゴマー、ポリマーとしては、前記炭素 - 炭素不飽和結合を含有する化合物のうちの少なくとも1種類を重合して得られるオリゴマーやポリマーを用いることができる

。前記炭素 - 炭素不飽和結合を含有する化合物の含有率は、感光性オリゴマーおよび感光性ポリマーの合計量中、10質量%以上であることが好ましく、35質量%以上であることがより好ましい。

【0037】

さらに、オリゴマー、ポリマーに不飽和カルボン酸などの不飽和酸を共重合することによって、感光後の現像性を向上することができるため好ましい。不飽和カルボン酸の具体的な例として、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、ビニル酢酸またはこれらの酸無水物などがあげられる。こうして得られた側鎖にカルボキシル基等の酸性基を有するオリゴマーまたはポリマーの酸価(AV)は30~150であることが好ましく、70~120であることがより好ましい。酸価が30未満であると、未露光部の現像液に対する溶解性が低下するため現像液濃度を濃くすると露光部まで剥がれが発生し、高精細なパターンが得られにくい傾向がある。また、酸価が150を超えると現像許容幅が狭くなる傾向がある。

10

【0038】

これらのオリゴマー、ポリマーに対して、光反応性基を側鎖または分子末端に付加させることによって、感光性を持つ感光性ポリマーや感光性オリゴマーとして用いることができる。好ましい光反応性基は、エチレン性不飽和基を有するものである。エチレン性不飽和基としては、ビニル基、アリル基、アクリル基、メタクリル基などがあげられる。

【0039】

このような側鎖をオリゴマーやポリマーに付加させる方法は、ポリマー中のメルカプト基、アミノ基、水酸基やカルボキシル基に対して、グリシジル基やイソシアネート基を有するエチレン性不飽和化合物やアクリル酸クロライド、メタクリル酸クロライドまたはアリルクロライドを付加反応させる方法がある。

20

【0040】

グリシジル基を有するエチレン性不飽和化合物としては、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、アリルグリシジリエーテル、エチルアクリル酸グリシジル、クロトン酸グリシジリエーテル、イソクロトン酸グリシジリエーテルなどがあげられる。

【0041】

イソシアネート基を有するエチレン性不飽和化合物としては、(メタ)アクリロイルイソシアネート、(メタ)アクリロイルエチルイソシアネート等がある。

30

【0042】

また、グリシジル基やイソシアネート基を有するエチレン性不飽和化合物やアクリル酸クロライド、メタクリル酸クロライドまたはアリルクロライドは、ポリマー中のメルカプト基、アミノ基、水酸基やカルボキシル基に対して0.05~1モル当量付加させることが好ましい。

【0043】

本発明の感光性ガラスペースト中のオリゴマーおよび/またはポリマーの含有量は、パターン形成性、焼成後の収縮率の点から、ペースト中の7質量%~25質量%の範囲内であることが好ましい。この範囲外では、パターン形成が不可能もしくは、パターンの太りがでるため好ましくない。

40

【0044】

光重合開始剤としての具体的な例として、ベンゾフェノン、o-ベンゾイル安息香酸メチル、4,4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン、4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、4,4'-ジクロロベンゾフェノン、4-ベンゾイル-4-メチルジフェニルケトン、ジベンジルケトン、フルオレノン、2,2-ジエトキシアセトフェノン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、p-t-ブチルジクロロアセトフェノン、チオキサントン、2-メチルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、ジエチルチオキサントン、ベンジルジメチルケタノール、ベンジルメトキシエチルアセタール

50

、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインブチルエーテル、アントラキノン、2 - t - ブチルアントラキノン、2 - アミルアントラキノン、 - クロルアントラキノン、アントロン、ベンズアントロン、ジベンゾスベロン、メチレンアントロン、4 - アジドベンザルアセトフェノン、2 , 6 - ビス (p - アジドベンジリデン) シクロヘキサノン、2 , 6 - ビス (p - アジドベンジリデン) - 4 - メチルシクロヘキサノン、2 - フェニル - 1 , 2 - ブタジオン - 2 - (o - メトキシカルボニル) オキシム、1 - フェニル - プロパンジオン - 2 - (o - エトキシカルボニル) オキシム、1 , 3 - ジフェニル - プロパントリオン - 2 - (o - エトキシカルボニル) オキシム、1 - フェニル - 3 - エトキシ - プロパントリオン - 2 - (o - ベンゾイル) オキシム、ミヒラーケトン、2 - メチル - [4 - (メチルチオ) フェニル] - 2 - モルフォリノ - 1 - プロパノン、2 - ベンジル - 2 - ジメチルアミノ - 1 - (4 - モルフォリノフェニル) ブタノン - 1、ナフタレンスルホンクロライド、キノリンスルホンクロライド、N - フェニルチオアクリドン、4 , 4 ' - アゾビスイソブチロニトリル、ジフェニルジスルフィド、ベンズチアゾールジスルフィド、トリフェニルホスフィン、カンファーキノン、四臭素化炭素、トリプロモフェニルスルホン、過酸化ベンゾインおよびエオシン、メチレンブルーなどの光還元性の色素とアスコルビン酸、トリエタノールアミンなどの還元剤などがあげられる。本発明ではこれらを1種または2種以上使用することができる。

【0045】

光重合開始剤は、重合性有機成分に対し、0 . 05 質量 % ~ 20 質量 % の範囲で添加されることが好ましく、より好ましくは0 . 1 質量 % ~ 15 質量 % である。開始剤が0 . 05 質量 % 未満であると、感度が不良となる傾向があり、開始剤が20 質量 % を超えると、露光部の残存率が小さくなりすぎる傾向がある。

【0046】

また、本発明の感光性ガラスペーストは、紫外線吸収剤を含むとよく、紫外線吸収剤としては有機染料が好ましい。具体的には、アゾ系染料、アミノケトン系染料、キサンテン系染料、キノリン系染料、アントラキノン系染料、ベンゾフェノン系染料、トリアジン系染料、p - アミノ安息香酸系染料シアノアクリレート系化合物、サリチル酸系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物、インドール系化合物が挙げられる。これらの中でもアゾ系染料、ベンゾフェノン系化合物、シアノアクリレート系化合物、インドール系化合物が特に有効である。これらの具体例としては、2 , 4 - ジヒドロキシベンゾフェノン、2 - ヒドロキシ - 4 - メトキシベンゾフェノン、2 , 2 ' - ジヒドロキシ - 4 - メトキシベンゾフェノン、2 , 2 ' - ジヒドロキシ - 4 , 4 ' - ジメトキシベンゾフェノン、2 , 2 ' - ジヒドロキシ - 4 , 4 ' - ジメトキシ - 5 - スルホベンゾフェノン、2 - ヒドロキシ - 4 - メトキシ - 2 ' - カルボキシベンゾフェノン、2 - ヒドロキシ - 4 - メトキシ - 5 - スルホベンゾフェノントリヒドレート、2 - ヒドロキシ - 4 - n - オクトキシベンゾフェノン、2 - ヒドロキシ - 4 - オクタデシロキシベンゾフェノン、2 , 2 ' , 4 , 4 ' - テトラヒドロキシベンゾフェノン、4 - ドデシロキシ - 2 - ヒドロキシベンゾフェノン、2 - ヒドロキシ - 4 - (2 - ヒドロキシ - 3 - メタクリロキシ) プロポキシベンゾフェノン、2 - (2 ' - ヒドロキシ - 5 ' - メチルフェニル) ベンゾトリアゾール、2 - (2 ' - ヒドロキシ - 3 ' , 5 ' - ジ - t - ブチルフェニル) ベンゾトリアゾール、2 - (2 ' - ヒドロキシ - 3 ' - t - ブチル - 5 ' - メチルフェニル) - 5 - クロロベンゾトリアゾール、2 - (2 ' - ヒドロキシ - 3 ' , 5 ' - ジ - t - ブチルフェニル) - 5 - クロロベンゾトリアゾール、2 - (2 ' - ヒドロキシ - 4 ' - n - オクトキシフェニル) ベンゾトリアゾール、2 - エチルヘキシル - 2 - シアノ - 3 , 3 - ジフェニルアクリレート、2 - エチル - 2 - シアノ - 3 , 3 - ジフェニルアクリレート、2 - (1 - メチル - 2 - フェニル - 1 H - インドール - 3 - イルメチレン) - マロノニトリル等が挙げられるがこれらに限定されない。本発明の感光性ガラスペーストは主に隔壁の頂部に封着層を形成するために用いられ、その形成方法としては、例えば、基板上に、ガラスフリットを含む無機粉末の屈折率と有機成分の屈折率を整合させたガラスペーストを塗布し、フォトマスクを介して露光する工程を経た後に、本発明の感光性ガラスペーストを塗布し、フォトマスクを介して一

10

20

30

40

50

括して露光、現像した後に、焼成工程を経て、放電空間を仕切るための隔壁、および、封着層を形成する。そのため、先に塗布した隔壁層に露光光が十分に行き渡るように、紫外線吸収剤の含有量は、封着層の厚みにもよるが、感光性ペースト中に0.01質量%～2質量%含有することが好ましい。0.01質量%未満では、露光光の吸収が不十分で、所望の隔壁形状が得られない場合があり、2質量%を超えると、封着層形成用塗布膜の硬化が不十分となり、現像後に剥がれたり、変形してしまったりする恐れがある。

【0047】

増感剤は、感度を向上させるために必要に応じ添加される。増感剤の具体例としては、2,4-ジエチルチオキサントン、イソプロピルチオキサントン、2,3-ビス(4-ジエチルアミノベンザル)シクロペンタノン、2,6-ビス(4-ジメチルアミノベンザル)シクロヘキサノン、2,6-ビス(4-ジメチルアミノベンザル)-4-メチルシクロヘキサノン、ミヒラーケトン、4,4'-ビス(ジエチルアミノ)-ベンゾフェノン、4,4'-ビス(ジメチルアミノ)カルコン、4,4'-ビス(ジエチルアミノ)カルコン、p-ジメチルアミノシンナミリデンインダノン、p-ジメチルアミノベンジリデンインダノン、2-(p-ジメチルアミノフェニルビニレン)-イソナフトチアゾール、1,3-ビス(4-ジメチルアミノベンザル)アセトン、1,3-カルボニル-ビス(4-ジエチルアミノベンザル)アセトン、3,3'-カルボニル-ビス(7-ジエチルアミノクマリン)、N-フェニル-N-エチルエタノールアミン、N-フェニルエタノールアミン、N-トリルジエタノールアミン、N-フェニルエタノールアミン、ジメチルアミノ安息香酸イソアミル、ジエチルアミノ安息香酸イソアミル、3-フェニル-5-ベンゾイルチオテトラゾール、1-フェニル-5-エトキシカルボニルチオテトラゾールなどがあげられる。本発明ではこれらを1種または2種以上使用することができる。なお、増感剤の中には光重合開始剤としても使用できるものがある。増感剤を本発明のガラスペーストに添加する場合、その添加量は、感光性有機成分に対して通常0.05質量%～30質量%であることが好ましく、より好ましくは0.1質量%～20質量%である。0.05質量%未満では光感度を向上させる効果が発揮されにくい傾向があり、30質量%を超えると露光部の残存率が小さくなりすぎる傾向がある。

【0048】

重合禁止剤は、必要に応じ保存時の熱安定性を向上させるために添加される。重合禁止剤の具体的な例としては、ヒドロキノン、ヒドロキノンのモノエステル化物、N-ニトロソジフェニルアミン、フェノチアジン、p-t-ブチルカテコール、N-フェニルナフチルアミン、2,6-ジ-t-ブチル-p-メチルフェノール、クロラニール、ピロガロール、p-メトキシフェノールなどがあげられる。また添加することにより、光硬化反応のしきい値が大きくなり、パターン線幅の縮小化、ギャップに対するパターン上部の太りがなくなる。

【0049】

重合禁止剤の添加量は、ガラスペースト中に、0.01質量%～1質量%であることが好ましい。0.01質量%未満であると添加効果がでにくい傾向があり、1質量%を超えると感度が低下するため、パターン形成するための露光量が多く必要になる傾向がある。

【0050】

可塑剤の具体的な例としては、ジブチルフタレート、ジオクチルフタレート、ポリエチレングリコール、グリセリンなどがあげられる。

【0051】

酸化防止剤は、保存時におけるアクリル系共重合体の酸化を防ぐために、必要に応じ添加される。酸化防止剤の具体的な例としては、2,6-ジ-t-ブチル-p-クレゾール、ブチル化ヒドロキシアニソール、2,6-ジ-t-ブチル-4-エチルフェノール、2,2'-メチレン-ビス(4-メチル-6-t-ブチルフェノール)、2,2'-メチレン-ビス(4-エチル-6-t-ブチルフェノール)、4,4'-ビス(3-メチル-6-t-ブチルフェノール)、1,1,3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-6-t-ブチルフェニル)ブタン、ビス[3,3-ビス-(4-ヒドロキシ-3-t-ブチルフ

10

20

30

40

50

ェニル)ブチリックアシッド]グリコールエステル、ジラウリルチオジプロピオナート、トリフェニルホスファイトなどがあげられる。酸化防止剤を添加する場合、その添加量は、ガラスペースト中に、0.01質量%~1質量%であることが好ましい。

【0052】

本発明の感光性ガラスペーストは、通常、有機溶剤、重合性有機成分としてのモノマー、オリゴマー、ポリマーのうち少なくとも1種類と光重合開始剤、さらに必要に応じて、紫外線吸収剤、増感剤、増感助剤、重合禁止剤、可塑剤、増粘剤、酸化防止剤、分散剤、有機あるいは無機の沈殿防止剤などの添加剤成分を所定の組成となるように調合した後、3本ローラーや混練機を用いてガラス粉末を含む無機成分と均質に混合分散して作製する。

10

【0053】

ガラスペーストの粘度は、適宜調整されるが、その範囲は0.2Pa・s~200Pa・sであることが好ましい。たとえば、スクリーン印刷法で1回塗布して膜厚10μm~20μmを得るには、10Pa・s~100Pa・sがより好ましい。また、スリットダイコーターで1回塗布して同様の膜厚を得るには、10Pa・s~50Pa・sがより好ましい。

【0054】

また、本発明は、上記した感光性ガラスペーストを塗布・乾燥してペースト塗布膜を形成する工程、ペースト塗布膜にフォトリソを介して露光する工程、露光したペースト塗布膜を現像する工程、および焼成によりパターンを形成する工程からなるプラズマディスプレイの製造方法に関する。

20

【0055】

本発明の感光性ガラスペーストを用いて、プラズマディスプレイの放電空間を仕切る隔壁頂部に封着層を形成する方法としては、基板上に、隔壁形成用感光性ガラスペーストを塗布した塗布膜を、最終的な隔壁パターンを有するフォトリソを介して露光した後に、本発明の感光性ガラスペーストを塗布した塗布膜を、封着層のパターンを有するフォトリソを介して露光し、一括して現像した後で、焼成することにより、放電空間を仕切るための隔壁および封着層を形成する方法がある。この場合、隔壁パターンに封着層パターンをあらためて形成することになり、パターンの高精細制御で不利となり、工程での負荷が増える。また隔壁形成用感光性ガラスペーストを塗布した塗布膜に、さらに本発明の封着層形成用感光性ガラスペーストを塗布し、最終的な隔壁パターンで一括露光、現像した後で、焼成することにより放電空間を仕切るための隔壁および封着層を一度に形成する方法がある。この方法を用いる場合、隔壁形成用感光性ガラスペーストと封着層形成用ガラスペーストの塗布膜厚みを考慮し、十分な透過性を維持し、双方の屈折率が整合する必要がある。すなわち、まずプラズマディスプレイの隔壁高さは焼成後で70μm~150μm程度と厚いため、隔壁形成用感光性ガラスペーストは、含有する無機固形分の屈折率は、溶剤を除く有機固形分の屈折率差を小さくする必要がある。

30

【0056】

また、隔壁頂部に形成する封着層パターンについては、隔壁パターンが単純なストライプ構造であれば、隔壁頂部全面に封着層を形成しても問題はないが、隔壁構造が井桁構造やワッフル構造などの場合には、封着層を隔壁パターンと全く同じように形成してしまうと、隔壁および封着層に囲まれたセル内が前面板との封着後には、完全に密閉されてしまうため、ガスの排気が十分に行われなくなってしまう。このため、井桁構造やワッフル構造などの隔壁パターンの場合には、アドレス電極に平行に形成される隔壁頂部にのみ封着層を形成するか、隔壁パターンの一部、例えば、パターンの交差部に封着層を形成することで、排気の問題を解決できる。この場合、封着層を形成する方法としては、基板上に、隔壁形成用感光性ガラスペーストを塗布した塗布膜を、最終的な隔壁パターンを有するフォトリソを介して露光した後に、本発明の封着層形成用感光性ガラスペーストを塗布した塗布膜を、封着層のパターンとなる円形型、ひし形などのドットを有するフォトリソを介して露光し、一括して現像した後で、焼成することにより、放電空間を仕切るための

40

50

隔壁および封着層を形成する方法がある。

【0057】

また、封着層は先述の通り、焼成後の厚みで $2\mu\text{m} \sim 30\mu\text{m}$ と比較的薄く形成されることが好ましいため、封着層の厚みだけでは、封着後の排気が不十分となることがある。このため、アドレス電極に平行に形成される隔壁パターンをアドレス電極と垂直または交わるように形成される隔壁パターンの高さよりも高く形成し、高い隔壁パターン上にもみ封着層を形成することで、排気の問題を解決できる。この場合、基板上に、第1の隔壁形成用感光性ガラスペーストを塗布する工程、アドレス電極と垂直または交差するパターンを有するフォトマスクを介して露光する工程、前記第1の隔壁形成用感光性ペースト塗布膜上に第2の隔壁形成用感光性ペーストを塗布する工程、次いで本発明の封着層形成用ガラスペーストを塗布し、アドレス電極と平行なパターンを有するフォトマスクを介して露光し、その後、現像工程、焼成工程を経ることにより、アドレス電極に平行に形成される隔壁パターンをアドレス電極と垂直または交わるように形成される隔壁パターンの高さよりも高く形成し、高い隔壁パターン上にもみ封着層を形成することができる。

10

【0058】

また、第2の隔壁形成用感光性ガラスペーストは第1の隔壁形成用感光性ガラスペーストより高融点ガラスのようなフィラーを多く含有すると好ましく、上部の封着層形成用感光性ガラスペーストの脱バインダーを促進することもできる。

【0059】

塗布方法としては、スクリーン印刷法、バーコーター、ロールコーター、ダイコーター、ブレードコーターなど一般的な方法を用いることができる。塗布膜厚は、焼成後に形成したい膜層に合わせて調整する。その後、隔壁頂部に形成する封着層パターンに合わせたフォトマスクを用いてマスク露光する。露光装置や光源は、隔壁形成時と同様のものを使用することができる。

20

【0060】

露光方法は、露光装置を用いて行うが、通常のリソグラフィ法で行われるように、フォトマスクを用いてマスク露光する方法が一般的である。

【0061】

露光装置としては、ステッパー露光機、プロキシミティ露光機などを用いることができる。使用される活性光源としては、例えば、可視光線、近紫外線、紫外線、電子線、X線、レーザー光などが挙げられる。これらの中で紫外線が最も好ましく、その光源として、例えば、低圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、ハロゲンランプ、殺菌灯などが使用できる。これらのなかでも超高圧水銀灯が好適である。露光条件は、塗布厚みによって異なるが、通常、 $1 \sim 100\text{mW}/\text{cm}^2$ の出力の超高圧水銀灯を用いて0.1～10分間露光を行う。

30

【0062】

露光方法に関しては、形成する隔壁の構造と封着層の構造により決定される。単純に隔壁の頂部全面に封着層を形成する場合には、隔壁パターン形成用フォトマスクと同じく、一括して使用する。封着層を隔壁パターンの一部のみに形成する場合、例えば、隔壁頂部の一部にのみ封着層を精度良く形成するためには、フォトマスクの開口幅は適宜調整するが、隔壁形成用フォトマスクの開口幅を W_1 、封着層形成用フォトマスクの開口幅 W_2 とした場合には、以下の式を満たすことが好ましい。

40

$$W_2 < W_1$$

現像方法としては、浸漬法、シャワー法、スプレー法、ブラシ法で行うことができる。

【0063】

現像液は、ガラスペースト中の溶解させたい有機固形成分が溶解可能である溶液を用いる。ガラスペースト中にカルボキシル基などの酸性基をもつ化合物が存在する場合、アルカリ水溶液で現像できる。アルカリ水溶液としては、水酸化ナトリウムや炭酸ナトリウム、炭酸ナトリウム水溶液、水酸化カルシウム水溶液などが使用できるが、有機アルカリ水溶液を用いた方が焼成時にアルカリ成分を除去しやすいので好ましい。有機アルカリとし

50

ては、一般的なアミン化合物を用いることができる。具体的には、テトラメチルアンモニウムヒドロキサイド、トリメチルベンジルアンモニウムヒドロキサイド、モノエタノールアミン、ジエタノールアミンなどが挙げられる。アルカリ水溶液の濃度は、0.01質量%～10質量%であることが好ましく、0.1質量%～5質量%であることがより好ましい。アルカリ水溶液の濃度が0.01質量%未満であると可溶部が除去されない傾向があり、10質量%を超えるとパターン部を剥離させ、また、非可溶部を腐食させる傾向がある。また、現像時の現像温度は、20～50で行うことが工程管理上好ましい。

【0064】

次に、焼成炉にて焼成を行う。焼成雰囲気や温度は、ペーストや基板の種類によって異なる。焼成炉としては、バッチ式の焼成炉やベルト式の連続型焼成炉を用いることができる。焼成温度は、通常500～600で行う。なお焼成温度は用いるガラス粉末によって決まるが、パターン形成後の形が崩れず、かつガラス粉末の形状が残らない適正な温度で焼成するのが好ましい。適正温度より低いと、気孔率、隔壁上部の凹凸が大きくなり、放電寿命が短くなったり、誤放電を起こしやすくなったりするため好ましくない。また適正温度より高いとパターン形成時の形状が崩れたり、極端に高さが低くなったり、所望の高さが得られないため、好ましくない。

【0065】

また、以上の塗布や露光、現像の各工程中や、塗布、露光、現像、焼成のいずれかの工程間に、乾燥、予備反応の目的で、50～300加熱工程を導入しても良い。

【0066】

隔壁および付着層を形成した後に、RGB各色に発光する蛍光体層を形成する。蛍光体粉末、有機バインダーおよび有機溶媒を主成分とする蛍光体ペーストを所定の隔壁間に形成することにより、蛍光体層を形成することができる。蛍光体ペーストを所定の隔壁間に形成する方法としては、スクリーン印刷版を用いてパターン印刷するスクリーン印刷法、吐出ノズルの先端から蛍光体ペーストをパターン吐出するディスペンサー法、また、有機バインダーとして、前述の感光性を有する有機成分を用いることにより、感光性蛍光体ペーストを作製して、感光性ペースト法により各色蛍光体層を所定の場所に形成することができる。

【0067】

蛍光体層を形成した該基板を必要に応じて、400～550で焼成する事により、本発明のプラズマディスプレイ用基板を作製することができる。

【0068】

該プラズマディスプレイ用基板を背面板として用いて、前面板との封着を行う。パネル周囲部に封着用ガラス粉末を含むペーストを塗布し、熱処理することにより、封着と同時に不純ガスの排気を行う。通常、封着用ペーストは背面板周囲部分に塗布し、熱処理温度は、蛍光体の劣化しない温度で実施するため、450～520の範囲で行う。この際、先に形成した隔壁頂部の封着層も前面板と接着させることができる。前背面の基板間隔に形成された空間に、ヘリウム、ネオン、キセノンなどから構成される放電ガスを封入後、駆動回路を装着してプラズマディスプレイを作製できる。前面板は、基板上に所定のパターンで透明電極、バス電極、誘電体、保護膜(MgO)を形成した基板であり、背面基板上に形成されたRGB各色蛍光体層に一致する部分にカラーフィルター層を形成しても良い。また、コントラストを向上するために、ブラックストライプを形成しても良い。

【0069】

前記製造方法により得られる本発明のディスプレイは、表面粗さやうねりを低減した各種パターンを有するため、従来の問題点であったプラズマ放電のリークによる誤放電(クロストーク)の発生や振動によるノイズの発生を解消することができるため、安定した表示を得ることができるものである。

【実施例】

【0070】

次に本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はかかる実施例のみに限定され

10

20

30

40

50

るものではない。

【 0 0 7 1 】

(実施例 1 ~ 1 2 、 比較例 1 ~ 9)

表 1 に実施例に用いたガラス粉末を示す。

【 0 0 7 2 】

【表 1】

【表1】

ガラス種類		A	B	C	D	E	F	G	H	I	M	O	P	Q	R	S	T	
低融点 ガラス 組成 (質量%)	SiO ₂	13.5	19.2	4.6	11.4	24.6	29.4	30.2	27.6	17.2	11.9	8.4	11.3	12.1	30.0	18.5	27.8	
	Al ₂ O ₃	9.6	17.8	9.3	15.7	24.2	20.1	12.2	10.0	9.0	9.0	5.4	8.4	8.8	0	7.9	6.3	
	B ₂ O ₃	47.0	30.3	44.9	39.5	20.0	20.3	20.9	31.4	30.6	43.0	38.8	39.7	40.7	11.0	38.6	23.1	
	Li ₂ O	3.5	4.8	3.4	3.6	4.7	6.8	4.9	7.0	7.2	4.8	0	6.3	4.3	2.0	10.1	3.5	
	Na ₂ O	7.2	9.9	7.0	7.4	9.8	0	10.2	0	0	10.0	9.1	13.0	8.9	4.9	0	7.3	
	K ₂ O	5.5	7.5	5.3	11.2	7.5	16.5	7.8	17.0	16.6	7.6	20.6	9.9	13.6	1.1	17.4	5.5	
	Bi ₂ O ₃	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	31.7	0	2.7	
	MgO	0.6	0.6	0.6	0.3	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.5	0.3	0.3	0	0	0.8
	CaO	0.8	0.8	0.8	0.4	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.7	0.4	0.4	0	0	1.1
	BaO	2.2	2.2	2.2	1.1	2.2	2.2	2.2	2.3	2.3	2.2	2.3	2.0	1.2	1.1	0	0	0
	ZnO	10.1	5.9	21.1	8.6	4.7	2.4	2.4	9.2	2.4	14.9	9.0	13.5	8.6	8.8	16.6	7.5	21.9
	TiO ₂	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2.7	0	0
	ZrO ₂	0	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.8	0.9	0.9	0	0	0
合計	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
SiO ₂ 、ZnOおよびAl ₂ O ₃ の含有量の合計C1 (質量%)		33	43	35	36	54	52	52	40	41	30	27	28	30	47	34	56	
LiO ₂ 、Na ₂ O ₃ およびK ₂ O の含有量の合計C2 (質量%)		16	22	16	22	22	23	23	24	24	22	30	29	27	8	28	16	
C2／C1		0.5	0.5	0.4	0.6	0.4	0.5	0.4	0.6	0.6	0.8	1.1	1.0	0.9	0.2	0.8	0.3	
ガラス転移点(℃)		437	401	422	410	401	419	405	429	396	403	395	365	396	464	419	433	

なお、以下のガラス粉末、フィラーの平均粒子径（ D_{50} ）および最大粒子径（ D_{max} ）は日機装株式会社製マイクロトラック粒度分布測定装置（MT3000）を用いて測定した値である。また、ガラス粉末のガラス転移点は示差熱分析法を用いて、昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ 空気中で加熱し、横軸に温度、縦軸に熱量をプロットしてDTA曲線を描き、読み取った値である。

【0074】

表1のガラス粉末、およびフィラーを含む原材料を表2、表3に示す組成、比率で計量後、混合し、3本ローラーで混練してガラスペーストを作製し、焼成後それぞれの高さになるように、隔壁形成用ペースト、封着層形成用ペーストを塗布後、露光を行った。

【0075】

【表 2】

【表 2】

配合量（重量部）		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12
低融点ガラス	A	35	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	B	—	35	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	C	—	—	35	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	D	—	—	—	35	—	—	—	—	—	—	—	—
	E	—	—	—	—	35	—	—	—	—	—	—	—
	F	—	—	—	—	—	35	—	—	—	—	—	—
	G	—	—	—	—	—	—	35	—	—	—	—	—
	H	—	—	—	—	—	—	—	35	—	—	—	—
	I	—	—	—	—	—	—	—	—	35	—	—	—
	M	—	—	—	—	—	—	—	—	—	35	—	—
	a	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	33.2	31.4
高融点ガラス		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1.8	3.6
ポリマー		13	13	13	13	13	13	13	13	13	13	13	13
モノマー		5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
光重合開始剤		1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
増感剤		1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
分散剤		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
脂肪酸アミド		1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
重合禁止剤		0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
紫外線吸収剤		0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
有機溶剤		43	43	43	43	43	43	43	43	43	43	43	43

【表 3】

【表 3】

			比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7	比較例 8	比較例 9
配合量 (重量部)	低融点ガラス	O	35	—	—	—	—	—	—	—	—
		P	—	35	—	—	—	—	—	—	—
		Q	—	—	35	—	—	—	34	30.7	30
		R	—	—	—	35	—	—	—	—	—
		S	—	—	—	—	35	—	—	—	—
		T	—	—	—	—	—	35	—	—	—
	高融点ガラス	a	—	—	—	—	—	—	1	4.3	5
	ポリマー		13	13	13	13	13	13	13	13	13
	モノマー		5	5	5	5	5	5	5	5	5
	光重合開始剤		1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	増感剤		1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	分散剤		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	脂肪酸アミド		1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	重合禁止剤		0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	紫外線吸収剤		0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
	有機溶剤		43	43	43	43	43	43	43	43	43

10

20

【0077】

高融点ガラス（フィラー）a：SiO₂ 40質量%、B₂O₃ 10質量%、ZnO 5質量%、Al₂O₃ 30質量%、MgO 5質量%、BaO 5質量%、CaO 5質量%。ガラス転移点650 の高融点ガラス

重合性有機成分（ポリマー）：酸価＝85、重量平均分子量（Mw）32,000のアクリルポリマー（東レ（株）製APX-716）

重合性有機成分（モノマー）：トリメチロールプロパントリアクリレート

光重合開始剤：2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-（4-モルフォリノフェニル）-ブタノン-1

30

増感剤：4,4-ビス（ジエチルアミノ）ベンゾフェノン

分散剤：ポリカルボン酸化合物の高分子活性剤（共栄社化学（株）製、“フローノン”G-700DMEA）

脂肪族アミド化合物：N,N'-1,2-ヒドロキシステアリン酸ブチレンジアミン

重合禁止剤：p-メトキシフェノール

紫外線吸収剤：ベーシックブルー26

有機溶剤：-ブチロラクトン

ガラス基板として、590×964×1.8mmの4.2インチサイズのPD-200（旭硝子（株）製）を使用した。この基板上に、アドレス電極として、平均粒径2.0μmの銀粉末を70重量部、Bi₂O₃/SiO₂/Al₂O₃/B₂O₃/BaO＝69/20/4/7（質量%）からなるガラス粉末（平均粒径2.2μm）を2重量部、アクリル酸、メチルメタクリレート、スチレンの共重合ポリマー8重量部、トリメチロールプロパントリアクリレート7重量部、ベンゾフェノン3重量部、ブチルカルビトールアクリレート7重量部、ベンジルアルコール3重量部からなる感光性銀ペーストを用いて、フォトリソグラフィー法により、ピッチ160μm、線幅60μm、焼成後厚み3μmのストライプ状電極を形成した。

40

【0078】

この基板に、Bi₂O₃/SiO₂/Al₂O₃/ZnO/B₂O₃/BaO＝60/20/5/10/2/3（質量%）からなるガラス粉末（平均粒径2μm）を60重量部、体積平均粒子径0.2μmの酸化チタン粉末を10重量部、エチルセルロース5重量部

50

、テルピネオール 20 重量部の誘電体ペースト塗布した後、580 で焼成して、厚み 10 μm の誘電体層を形成した。

【0079】

隔壁形成用感光性ペーストとしては、 $\text{Li}_2\text{O} / \text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 / \text{ZnO} / \text{B}_2\text{O}_3 / \text{BaO} = 8 / 21 / 15 / 7 / 39 / 10$ (質量%) からなるガラス粉末 (平均粒径 2 μm 、屈折率 1.59) を 40 重量部、フィラー a を 10 重量部、ポリマー (酸価 = 85、重量平均分子量 32,000 の感光性アクリルポリマー (東レ (株) 製 APX-716)) 10 重量部、モノマー (トリメチロールプロパントリアクリレート) 7 重量部、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタノン-1 を 3 重量部、紫外線吸収剤としてベーシックブルー 26 を 0.005 重量部、 γ -ブチロラクトン 4 重量部、ブチルカルビトールアセテート 20 重量部を加え、3本ローラーで混練することにより、隔壁形成用感光性ガラスペースト 1 を作製した。

【0080】

また、 $\text{Li}_2\text{O} / \text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 / \text{ZnO} / \text{B}_2\text{O}_3 / \text{BaO} = 10 / 20 / 15 / 7 / 38 / 10$ (重量%) からなるガラス粉末 (平均粒径 2 μm 、屈折率 1.57) を 30 重量部、フィラー a を 20 重量部、ポリマー (酸価 = 85、重量平均分子量 32,000 の感光性アクリルポリマー (東レ (株) 製 APX-716)) 12 重量部、モノマー (トリメチロールプロパントリアクリレート) 7 重量部、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタノン-1 を 2 重量部、紫外線吸収剤としてベーシックブルー 26 を 0.001 重量部、 γ -ブチロラクトン 4 重量部、ブチルカルビトールアセテート 20 重量部を加え、3本ローラーで混練することにより、隔壁形成用感光性ペースト 2 を作製した。

【0081】

表 2 および表 3 に示す実施例 1 ~ 12 および、比較例 1 ~ 3, 5, 7 ~ 9 は、それぞれ焼成後 100 μm の厚みになるように隔壁形成用感光性ガラスペースト 1 をダイコーターにより塗布した後、クリーンオープンにて 100、40 分の乾燥することにより、隔壁形成用塗布膜を形成した。その後、フォトマスク A を介して露光を行い、さらに焼成後の膜厚が 20 μm となるように各実施例および各比較例の封着層形成用感光性ガラスペースト、また隔壁形成用感光性ペースト 2 をダイコーターにより塗布した後、クリーンオープンにて 100、30 分の乾燥することにより、塗布膜を形成し、フォトマスク B を介して露光を実施した。露光は積算露光量 100 $\text{mJ} / \text{cm}^2 \sim 1000 \text{mJ} / \text{cm}^2$ で縦隔壁の底部幅が 60 μm になるように調整して実施した。それぞれのフォトマスクパターンを以下に示す。

【0082】

フォトマスク A : アドレス電極と垂直なストライプパターン、ピッチ 480 μm 、開口 40 μm

フォトマスク B : アドレス電極と平行なストライプパターン、ピッチ 160 μm 、開口 20 μm

フォトマスク C : 格子状パターン、アドレス電極と垂直なパターンピッチ 480 μm 、アドレス電極と平行なパターンピッチ 160 μm 、開口はいずれも 40 μm

その後 0.5 質量% の炭酸ナトリウム水溶液で一括して現像し、さらに、590 で 15 分間焼成することにより、隔壁パターンおよび、封着層パターンを形成した。

【0083】

一方、比較例 4 および 6 は、それぞれ焼成後 115 μm の厚みになるように隔壁形成用感光性ガラスペースト 1 をダイコーターにより塗布した後、クリーンオープンにて 100、40 分の乾燥することにより、塗布膜を形成し、上記フォトマスク C を介して露光を行う。その後、焼成後の膜厚が 20 μm となるように、各比較例の封着層形成用感光性ガラスペーストをダイコーターにより塗布した。その後、フォトマスク B を介して露光を実施した。その後 0.5 質量% の炭酸ナトリウム水溶液で一括して現像し、さらに、590 で 15 分間焼成することにより、隔壁パターンおよび、封着層パターンを形成した。

【 0 0 8 4 】

このようにして形成された隔壁に各色蛍光体ペーストをスクリーン印刷法により塗布、焼成（500、30分）して隔壁の側面および底部に蛍光体層を形成した。

【 0 0 8 5 】

前面板形成は、ガラス基板として、980×554×1.8mmの42インチサイズのPD-200（旭硝子（株）製）を使用した。ITOをスパッタ法で形成後、レジスト塗布し、露光・現像処理、エッチング処理によって厚み0.1μm、線幅200μmの透明電極を形成した。

【 0 0 8 6 】

続いて、黒色顔料を含むガラスペーストを基板上にスクリーン印刷により塗布後、乾燥し、フォトリソを介して露光を行った。

10

【 0 0 8 7 】

この露光済み黒色ペースト塗布膜の上から、感光性銀ペーストをスクリーン印刷により塗布・乾燥し、所定のフォトリソを介して、露光した後、現像を行って未焼成パターンを形成した。パターン形成後、570で15分間の焼成、または、190で10分間IR乾燥を行った。

【 0 0 8 8 】

次に、 Bi_2O_3 を70質量%、 SiO_2 を10質量%、 Al_2O_3 を5質量%、 ZnO を5質量%、 B_2O_3 を10質量%含有するガラス粉末を70重量部、エチルセルロース10重量部、テルピネオール20重量部を混練して得られたガラスペーストをスクリーン印刷により、表示部分のバス電極が覆われるように50μmの厚みで塗布した後に、570 15分間の焼成を行って透明誘電体を形成した。

20

【 0 0 8 9 】

誘電体を形成した基板上に電子ビーム蒸着により保護膜として、厚み0.5μmの酸化マグネシウム層を形成して前面板を作製した。

【 0 0 9 0 】

得られた前面基板を、前記の背面基板と貼り合わせ、490 20分間キープした後、400で3時間キープすることにより、封着、排気を行った。その後、放電用ガスを封入し、駆動回路を接合して解像度1920×1080のフルハイビジョンプラズマディスプレイパネルを作製した。

30

【 0 0 9 1 】

上記実施例1～12、比較例1～9で得られたペースト特性について、評価し、さらに得られたペーストを使用して前述の方法で作製したプラズマディスプレイパネル用背面板を下記の方法で評価した。

< ペースト安定性 >

前述の方法で作製したペーストについて、ゲル化したもの、有機溶剤を添加しても粘度が下がらないもの、作製時の初期粘度から1週間静置後の粘度上昇率が130%未満のものを、130%以上150%未満のものを、150%以上130%未満のものを、200%以上のものを×とした。

< 加工性 >

40

前述の背面板作製の塗布・露光、現像工程で、パターン加工が可能であったもののうち、加工の安定性に優れたものから、とし、加工が困難なものを×とした。

また、前述の背面板作製の露光工程において、露光量100mj～1000mj/cm²

のうち任意の露光量を5水準選び、各水準における縦パターンの底部幅を測定し、露光量と底部幅の関係性を比較した。すなわち積算露光量と縦パターン底部幅の数値をプロットし、累乗近似したときの直線の傾きを隔壁形成用感光性ペースト2で作製した基板と各サンプルと比較し、以下の評価基準により評価した。

：傾き10%未満の乖離

：傾き10%以上30%未満乖離

：傾き30%以上乖離

50

< 焼成後形状 >

前述の方法で作製した4.2インチ背面板の封着層断面の泡・断層の発生度を評価した。基板の封着層断面を走査型電子顕微鏡（SEM）にて画像化し、断面に占める泡および亀裂を2値化処理した後、空隙率として比較した。この評価を背面板10サンプルについて実施し、10サンプル中の泡・亀裂の発生度を以下の評価基準により評価した。

：空隙率0.1%以上1%未満

：空隙率1%以上5%未満

：空隙率5%以上10%未満

×：空隙率10%以上

< 密着性 >

10

作製した前面基板と背面基板を重ねた状態で（周辺部の封着フリット塗布せずに）封着条件にて温度をかけた後、前面板と背面板を剥がす方向に1.5kg重の力を加えた際の封着層の剥がれ状態をパネル10サンプルについて確認した。以下の評価基準により評価した。

：剥がれ箇所0箇所

：剥がれ箇所1箇所

：剥がれ箇所2箇所～4箇所

×：剥がれ箇所5箇所以上

【0092】

【表 4】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12
へ-スト安定性	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	○	○	△	◎	◎
加工性	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	○	○	○	○	○
焼成後形状	○	◎	◎	△	◎	◎	◎	◎	△	△	◎	◎
密着性	○	◎	◎	△	○	○	○	△	△	△	◎	○

【 0 0 9 3 】

10

20

30

40

【表 5】

【表5】

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9
ペースト安定性	×	×	×	○	×	◎	◎	△	◎
加工性	×	×	×	×	×	×	×	○	○
焼成後形状	－	－	－	×	－	×	△	×	△
密着性	－	－	－	◎	－	○	△	－	×

－: 評価できない

【0094】

10

実施例 1 ～ 12 で得られたプラズマディスプレイパネルは、良好な隔壁および封着層パターンを形成できた。比較例 1 ～ 9 については、隔壁および封着層の加工性またはパターン形成で満足を得られるものがなかった。

フロントページの続き

(56)参考文献 国際公開第2011/001903(WO, A1)

特開2011-093790(JP, A)

特開2002-023351(JP, A)

特開2001-027802(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C03C 8/00 - 8/24

H01J 9/02

H01J 9/26

H01J 11/20 - 11/22

H01J 11/34 - 11/44

INTERGLAD