



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101861628 A

(43) 申请公布日 2010. 10. 13

(21) 申请号 200880114593. 7

H01J 9/02 (2006. 01)

(22) 申请日 2008. 11. 06

(30) 优先权数据

11/982, 873 2007. 11. 06 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010. 04. 28

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2008/082604 2008. 11. 06

(87) PCT申请的公布数据

W02009/061898 EN 2009. 05. 14

(71) 申请人 E. I. 内穆尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

(72) 发明人 松野久 M·F·巴克

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公

司 31100

代理人 朱黎明

(51) Int. Cl.

H01B 1/22 (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 11 页 附图 2 页

(54) 发明名称

用于黑色汇流电极的导电组合物以及等离子
显示屏的前面板

(57) 摘要

等离子显示屏的黑色汇流电极由导电组合物
形成,所述导电组合物包含导电粉、玻璃粉、有机
基料、有机溶剂和黑色颜料,其中所述导电粉为铂
颗粒或金颗粒。

1. 用于等离子显示屏的黑色汇流电极的导电组合物,所述导电组合物包含导电粉、玻璃粉、有机基料、有机溶剂、和黑色颜料,其中所述导电粉为铂颗粒或金颗粒。
2. 根据权利要求 1 的用于黑色汇流电极的导电组合物,其中所述导电粉的含量按所述组合物的总重量计为 0.01-1.0 重量%。
3. 根据权利要求 1 的用于黑色汇流电极的导电组合物,其中所述导电粉的平均粒径(PSD D50) 为 0.1 至 5 μm 。
4. 根据权利要求 1 的用于黑色汇流电极的导电组合物,所述导电组合物包含 Co_3O_4 (四氧化三钴) 作为所述黑色颜料。
5. 根据权利要求 1 的用于黑色汇流电极的导电组合物,其中按所述组合物的总量计,所述导电粉的含量为 0.01 至 1.0 重量%,所述玻璃粉的含量为 10 至 50 重量%,所述黑色颜料的含量为 6 至 20 重量%。
6. 根据权利要求 1 的用于黑色汇流电极的导电组合物,所述导电组合物还包含光聚合引发剂和单体。
7. 在其上形成汇流电极的等离子显示屏的前面板,其中所述汇流电极具有包括黑色电极和白色电极的黑白双层结构,并且所述黑色电极包含铂或金作为导电颗粒。

用于黑色汇流电极的导电组合物以及等离子显示屏的前面板

[0001] 发明背景

发明领域

[0002] 本发明涉及用于等离子显示屏 (PDP) 的电极组合物, 更具体地讲涉及黑色汇流电极中包括的导电组分的改进。

技术背景

[0003] 在 PDP 中, 前面板的汇流电极包括黑色组分以改善对比度。本领域中已知有单层型和双层型汇流电极。单层型汇流电极包括黑色组分以及诸如银的导电组分。在双层型汇流电极中, 含有诸如银的导电组分的白色电极与含有黑色组分的黑色电极 (黑色汇流电极) 堆叠在一起。

[0004] 已知的黑色组分为氧化钨、钨化合物 (如日本专利 JP3779297)、 Co_3O_4 (JP3854753)、铬-铜-钴 (美国专利公开 2006-0216529)、钨化合物 (JP3548146)、以及 $\text{CuO-Cr}_2\text{O}_3\text{-Mn}_2\text{O}_3$ (JP3479463)。

[0005] 优选具有高黑度的黑色组分来改善 PDP 的对比度。通常以 PDP 的 L 值来评估黑度。另一方面, 也认为低接触电阻是与黑度一样重要的元素。由于黑色组分的电阻比诸如银或铜的导电金属更高, 因此一直以来需要找到一种方法来将互相冲突的低接触电阻和高黑度两个要素结合在一起以改善对比度。

[0006] 氧化钨和钨化合物具有与黑色组分同等的高黑度并且还具有导电性, 因此通常优选被用来获得 PDP 的高黑度和低接触电阻。然而, 需要开发更低廉的材料以使 PDP 的价格更具竞争力。

[0007] 降低材料成本的一种方法是, 将高导电性的低成本金属例如铜、镍或钯添加至黑色汇流电极并且将昂贵黑色组分的量降至最低。然而, 铜的特性是易氧化, 因此必须在还原气氛中进行烧结。而且, 镍具有相对低的导电性。由于烧结处理过程中的氧化还原反应, 尤其是在还原过程中, 钯释放氧气, 从而造成汇流电极特性的显著损耗。

[0008] 银是理想的高导电低成本材料, 但银原子在烧结处理期间会扩散到玻璃中, 并且导致形成黑色带泛黄的问题 (参见 JP3779297)。由于出现泛黄, 因此将银添加至在前面板侧形成的黑色汇流电极会导致 PDP 对比度出现损失。

[0009] JP2006-86123 已公开了涉及用于 PDP 电极的导电粉的技术, 其中将包含涂覆有铜、镍、铝、钨或钼的银或金的粉末用作 PDP 电极或印刷电路基板中的导电粉。

[0010] JP2002-299832 还公开了一种技术, 即, 通过共沉淀制备的含钯的银用于在玻璃基板上形成电极。据称该技术使得玻璃基板和电极之间具有更好的粘附性, 并且具有低电阻和更好的抗迁移性。JP2002-299832 的特征在于使用银和钯共沉淀粉末, 而非银粉和钯粉的混合物或银-钯合金 (见第 0011 段)。PDP 电极已公开作为电极应用。虽然语言描述并不详尽, 但 JP2002-299832 的电极是在玻璃基板上形成的, 因此可以认为寻址电极是在 PDP 的

后面板上形成的,这是鉴于以下两个事实:一是已说明该发明制品与玻璃粘附(如第 0014 段),二是在其上形成的浆料组合物(第 0059 和 0062 段)、电极、空腔壁以及荧光材料的基板是由前面板密封的(第 0075 段)。

[0011] 为了改善 PDP 的性质并且避免上述某些不期望的结果,期望提供具有高黑度和低接触电阻的黑色汇流电极。

[0012] 发明概述

[0013] 本发明涉及将少量贵金属添加至黑色电极以形成具有高黑度、低接触电阻的黑色汇流电极,并且减少由银引起的面板泛黄。

[0014] 具体地讲,本发明为用于等离子显示屏的黑色汇流电极的导电组合物,该导电组合物包含导电粉、玻璃粉、有机基料、有机溶剂和黑色颜料,其中导电粉为铂颗粒或金颗粒。

[0015] 本发明还是其上形成汇流电极的等离子显示屏的前面板,其中汇流电极具有包括黑色电极和白色电极的黑白双层结构,并且黑色电极包括铂或金作为导电颗粒。

[0016] 本发明的导电组合物用于形成具有高黑度和低接触电阻的黑色汇流电极。显而易见地,即使添加量很少,例如为组合物总量的 0.01-1.0 重量%,所指定的贵金属也可提供低接触电阻。

[0017] 附图简述

[0018] 图 1 为示意性地示出 AC 等离子显示屏装置的放大透视图;

[0019] 图 2 示出了一系列用于在具有透明电极的玻璃基板上制备双层汇流电极的方法,其中各图所示为:(A)施加用于形成黑色汇流电极的浆料的阶段,(B)施加用于形成白色电极的浆料的阶段,(C)将给定图案曝光的阶段,(D)显影阶段,以及(E)烧结阶段;以及

[0020] 发明详述

[0021] 在汇流电极为包括白色电极和黑色电极的双层型电极的情况下,本发明提供用于黑色电极的组合物。在本专利申请中,将双层型电极的黑色电极描述为黑色汇流电极。

[0022] 本发明的第一实施方案涉及用于等离子显示屏的黑色汇流电极的导电组合物,该导电组合物包含导电粉、玻璃粉、有机基料、有机溶剂和黑色颜料,其中导电粉为铂颗粒或金颗粒。

[0023] 本发明的导电组合物的组分将首先按顺序描述。本发明的导电组合物通常呈浆料的形式。

[0024] (A) 导电粉

[0025] 添加导电粉以在黑色汇流电极中竖直(在电极叠堆的方向上)导电。贵金属用作导电粉。具体地讲,贵金属为铂(Pt)或金(Au)。可使用铂和金的混合物,并且此类实施方案也在本发明的范围内。已发现,即使在只向浆料中添加少量铂和金的情况下,在 PDP 前面板的黑色电极中用作导电金属的铂和金也能够高效工作。与铂和金相比,其他贵金属颗粒性能较差,原因是烧结过程会出现氧化及其他有害因素。

[0026] 如下面实验部分所讨论,即使添加量很少,上述金属也表现出低接触电阻。烧结使常规组合物的接触电阻趋于增大。本发明则显示相反的趋势。

[0027] 本发明的导电粉可通过金属颗粒的常规制备方法来制得。也可使用可商购获得的粉末。

[0028] 导电粉的构型并不受具体限制,可以呈球形颗粒形式或小片(杆、锥、或板)的形

式。

[0029] 导电粉的平均粒径 (PSD D50) 优选为 0.1 至 5 μm 。如果颗粒的粒径过小,则容易导致更高的接触电阻,从而必须增大导电粉的添加量。粒径过大容易导致更高的成本,并且由于颗粒在形成电极的表面处显著凸起而可能造成损坏。本文中,平均粒径 (PSD D50) 表示当准备好粒度分布时,与颗粒数目累积值的 50% 相对应的粒径。可以使用可商购获得的诸如 Microtrac 的 X100 测量装置来准备粒度分布。

[0030] 为确保导电性,导电粉的平均粒径 (PSD D50) 优选为所形成的黑色汇流电极的烧结膜厚度的 0.8 至 2.0 倍,更优选为 1.0 至 1.8 倍,仍然更优选为 1.0 至 1.6 倍。在黑色汇流电极中,基于 PDP 的结构,电流沿白色电极和黑色电极堆叠的方向流动。当汇流电极在 ITO 电极上形成时,电流的流动方向为 ITO 电极 $\rightarrow$ 黑色汇流电极 $\rightarrow$ 白色电极。因此,导电粉优选能够确保在此方向上的导电性。当导电粉的平均粒径大于所形成的黑色汇流电极的烧结膜厚度的 1 倍时,大部分导电粉将接触白色电极和诸如 ITO 电极的透明电极。在这种情况下,接触电阻会很低。平均粒径的上限并不受接触电阻方面的限制,然而,大颗粒可能会引起某些问题,如颗粒在制备过程中被冲走。

[0031] 在 PDP 的制备工艺中,需要在电极形成后烧结 TOG 形成电介质的工艺,但不期望的结果是 TOG 烧结之后接触电阻降低。

[0032] 在 PDP 的制备过程中,用于制备黑色带的浆料和用于制备黑色汇流电极的浆料有时可能相同,如 JP2004-063247A 中所述,当采用这类方法时本发明尤其有用。如果将银加入到黑色带中,则因银扩散而导致的泛黄会尤其成问题,但使用本发明的导电粉可抑制此类银扩散引起的泛黄。

[0033] 就提高黑度和降低材料成本而言,贵金属的含量优选为小于 1.0 重量%,更优选为小于 0.5 重量%,仍然更优选为小于 0.25 重量%。就透明电极与白色电极之间的导电性而言,贵金属的下限优选为大于 0.01 重量%,更优选为大于 0.05 重量%,仍然更优选为大于 0.1 重量%。在黑色汇流电极中,导电粉的含量可以极其低,因为无需考虑水平方向的导电。就控制贵金属相关成本的角度而言,导电粉的含量优选为更低。此外,增加贵金属的含量可能会引起 L 值增大,因此要得到更好的黑度(即,低 L 值),较低含量的贵金属是优选的。然而,所添加的导电粉要足够多,以达到本发明的效果。

[0034] (B) 玻璃粉(玻璃料)

[0035] 本发明中玻璃粉用作基料以促进在黑色汇流电极中导电粉或黑色颜料组分的烧结。对于本发明所用的玻璃粉并无具体限制。通常采用软化点足够低的粉末以确保与基板的粘附性。

[0036] 玻璃粉的软化点通常为 325 $^{\circ}\text{C}$ 至 700 $^{\circ}\text{C}$,优选为 350 $^{\circ}\text{C}$ 至 650 $^{\circ}\text{C}$,更优选为 375 $^{\circ}\text{C}$ 至 600 $^{\circ}\text{C}$ 。如果在低于 325 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下发生熔化,则有机物质将容易被包层,并且随后有机物质的降解将使浆料中产生气泡。另一方面,高于 700 $^{\circ}\text{C}$ 的软化点将减弱浆料的粘附性,并且可能损坏 PDP 玻璃基板。

[0037] 玻璃粉的类型包括含铋玻璃粉、含硼酸玻璃粉、含磷玻璃粉、含锌-硼玻璃粉、以及含铅玻璃粉。考虑到使用含铅粉末可能造成环境污染,优选使用无铅玻璃粉。

[0038] 玻璃粉可以通过本领域熟知的方法来制备。例如,玻璃组分可以这样制备:混合和熔融诸如氧化物、氢氧化物、碳酸盐等原材料,通过骤冷将产物制成碎玻璃,然后进行机械

粉碎（湿研磨或干研磨）。然后，如果需要，对所需粒度进行分级。

[0039] 玻璃粉的比表面积优选不超过 $10\text{m}^2/\text{g}$ 。优选地，至少 90 重量%的玻璃粉的粒径为 0.4 至 $10\text{ }\mu\text{m}$ 。

[0040] 玻璃粉含量优选为组合物总量的 10 重量%至 50 重量%。此范围内的玻璃粉比例可以确保与相邻的 PDP 组分的粘结，从而确保形成足够强效的黑色汇流电极。

[0041] (C) 有机基料

[0042] 使用有机基料来使诸如导电粉、玻璃粉、以及黑色颜料等组分分散到组合物中。有机基料将被烧尽。

[0043] 如果本发明的组合物用于生产感光组合物，则在选择有机基料时应优选考虑到在水性体系中的显影。优选具有高分辨率的有机基料。

[0044] 可用有机基料的实例包括由以下物质制成的共聚物或共聚体：(1) 包含 C_1 至 C_{10} 丙烯酸烷基酯、 C_1 至 C_{10} 烷基甲基丙烯酸酯、苯乙烯、取代的苯乙烯、或它们组合的非酸性共聚单体；以及 (2) 包含含有乙烯基不饱和羧酸组分的酸性共聚单体。如果电极浆料中存在酸性共聚单体，则酸性官能团允许在诸如 0.8% 的碳酸钠水溶液那样的碱性水溶液中进行显影。酸性共聚单体含量优选为聚合物重量的 15 重量%至 30 重量%。

[0045] 由于碱性水溶液的缘故，较少量的酸性共聚单体可能使所用电极浆料的显影变得复杂，而过多的酸性共聚单体可能降低浆料在显影条件下的稳定性，从而导致形成图像的区域中仅部分显影。

[0046] 合适的酸性共聚单体包括 (1) 乙烯基不饱和一元羧酸，诸如丙烯酸、甲基丙烯酸、或巴豆酸；(2) 乙烯基不饱和二元羧酸，诸如富马酸、衣康酸、柠康酸、乙烯基琥珀酸、以及马来酸；(3) (1) 和 (2) 的半酯；以及 (4) (1) 和 (2) 的酸酐。可以同时使用两种或更多种酸性共聚单体。考虑到低氧气氛的可燃性，异丁烯酸聚合物比丙烯酸类聚合物更理想。

[0047] 如果非酸性共聚单体为上述的丙烯酸烷基酯或烷基甲基丙烯酸酯，则非酸性共聚单体优选为聚合物重量的 70 重量%至 75 重量%。如果非酸性共聚单体为苯乙烯或取代的苯乙烯，则非酸性共聚单体优选为聚合物重量的约 50 重量%，其余 50 重量%优选为诸如马来酸酐半酯的酸酐。 α -甲基苯乙烯为优选的取代的苯乙烯。

[0048] 有机基料可以使用聚合物领域所熟知的技术来制备。例如，可以在具有相对低沸点 (75°C 至 150°C) 的有机溶剂中将酸性共聚单体与一种或多种共聚非酸性共聚单体混合，得到 10%至 60%的单体混合物。然后，将聚合催化剂加入到所得单体中进行聚合。将所得混合物加热至溶剂的回流温度。待聚合物反应基本完成，将所得的聚合物溶液冷却至室温以回收样品。

[0049] 对于有机基料的分子量没有具体限制，但是优选小于 50,000，更优选小于 25,000，甚至更优选小于 15,000。

[0050] 如果通过丝网印刷来施用本发明的导电组合物，则有机基料的 T_g （玻璃化转变温度）优选高于 90°C 。如果丝网印刷之后电极浆料是在 90°C 或以下的常温下进行干燥，则 T_g 低于此温度的基料通常产生高粘性的浆料。更低的玻璃化转变温度可以用于通过除丝网印刷之外的方法来施用的材料。

[0051] 有机基料含量优选为组合物总量的 5 重量%至 25 重量%。

[0052] (D) 有机溶剂

[0053] 使用有机溶剂的主要目的是可以使组合物中包含的固体分散体迅速地施用到基板上。就这一点来说,首先,有机溶剂优选的是那些能使固体分散的同时保持适当稳定性的有机溶剂。第二,优选有机溶剂的流变学特性能赋予分散体良好的应用特性。

[0054] 有机溶剂可以是单组分溶剂或不同有机溶剂的混合物。所选的有机溶剂优选地是能够完全溶解聚合物和其他有机组分的有机溶剂。所选的有机溶剂优选地对组合物中的其他成分是惰性的。该有机溶剂优选具有足够高的挥发性。优选地,即使在空气中施加相对较低的温度,溶剂也会从分散体中挥发。优选地,该溶剂不是如此易挥发以致于在印刷过程中筛网上的胶料在常温下会迅速干燥。

[0055] 常压下有机溶剂的沸点优选不超过 300℃,更优选不超过 250℃。

[0056] 有机溶剂的具体实例包括脂肪醇和这些脂肪醇的酯,例如乙酸酯类或丙酸酯类;萜烯,例如松脂、 α -或 β -萜品醇、或它们的混合物;乙二醇或乙二醇酯,例如乙二醇单丁醚或乙二醇丁醚醋酸酯;丁基卡必醇或卡必醇酯,例如丁基卡必醇醋酸酯和卡必醇醋酸酯;以及成膜助剂(2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇单异丁酸酯)。

[0057] 有机溶剂含量优选为组合物总量的 10 至 40 重量%。

[0058] (E) 黑色颜料

[0059] 黑色颜料用于确保黑色汇流电极的黑度。

[0060] 本发明中电极浆料的黑色颜料不受具体限制。实例包括 Co_3O_4 、铬铜钴氧化物、铬铜锰氧化物、铬铁钴氧化物、氧化钪、钪烧绿石、氧化镧(如 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$)、锰钴氧化物、以及氧化钒(如 V_2O_3 、 V_2O_4 、 V_2O_5)。考虑到降低对环境的污染、材料成本、黑度、以及黑色汇流电极的电气特性,优选的是 Co_3O_4 (四氧化三钴)。可以使用两种或更多种类型。

[0061] 黑色颜料的含量优选为组合物总量的 6 至 20 重量%,并且优选为 9 至 16 重量%。

[0062] 本发明的导电组合物可以包含除了上述组分之外的以下任选组分。如果形成微电极,则优选使用感光组合物来形成图案。

[0063] (F) 光聚合引发剂

[0064] 所期望的光引发剂是非热活性的,但在 185℃或更低温度下暴露于光化射线时会产生自由基。实例包括在共轭碳环体系中含两个分子内环的化合物。所期望的光引发剂的更具体实例包括 9,10-蒽醌、2-甲基蒽醌、2-乙基蒽醌、2-叔丁基蒽醌、八甲基蒽醌、1,4-萘醌、9,10-菲醌、苯并[a]蒽-7,12-二酮、2,3-萘并萘-5,12-二酮、2-甲基-1,4-萘醌、1,4-二甲基蒽醌、2,3-二甲基蒽醌、2-苯基蒽醌、2,3-二苯基蒽醌、蒽烯醌、7,8,9,10-四氢萘并萘-5,12-二酮、以及 1,2,3,4-四氢苯并[a]蒽-7,12-二酮。

[0065] 其他可用化合物包括美国专利 2,850,445、2,875,047、3,074,974、3,097,097、3,145,104、3,427,161、3,479,185、3,549,367、以及 4,162,162 中提出的那些化合物。

[0066] 光引发剂的含量优选为组合物总量的 0.02 至 16 重量%。

[0067] (G) 可光聚合单体

[0068] 对于可光聚合单体并无具体限制。实例包括具有至少一个可聚合乙烯基的乙烯基类不饱和化合物。

[0069] 通过存在的自由基产生扩链和加成聚合,此类化合物可以引发聚合物的形成。单体化合物为非气态的;也就是说,它们具有高于 100℃的沸点,并且具有使有机基料具有塑性的效果。

[0070] 可单独使用或与其他单体联合使用的理想单体包括叔丁基(甲基)丙烯酸酯、1,5-戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、N,N-二甲基氨基乙基(甲基)丙烯酸酯、乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、二乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、己二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,3-丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、癸二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,4-环己二醇二(甲基)丙烯酸酯、2,2-二羟甲基丙烷二(甲基)丙烯酸酯、甘油二(甲基)丙烯酸酯、三丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、甘油三(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、美国专利 3,380,381 中给出的化合物、美国专利 5,032,490 中公开的化合物、2,2-二(对羟苯基)-丙烷二(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、三乙二醇二丙烯酸酯、聚氧乙基-1,2-二(对羟乙基)丙烷二甲基丙烯酸酯、双酚 A-二[3-(甲基)丙烯酰氧基-2-羟丙基]醚、双酚 A-二[2-(甲基)丙烯酰氧乙基]醚、1,4-丁二醇二(3-甲基丙烯酰氧基-2-羟丙基)醚、三乙二醇二甲基丙烯酸酯、聚氧丙基三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、三羟甲基丙烷乙氧基三丙烯酸酯、丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,2,4-丁二醇三(甲基)丙烯酸酯、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、1-苯乙烯-1,2-二甲基丙烯酸酯、反丁烯二酸二烯丙酯、苯乙烯、1,4-苯二酚二甲基丙烯酸酯、1,4-二异丙烯基苯、1,3,5-三异丙烯基苯、单羟基聚己内酯单丙烯酸酯、聚乙二醇二丙烯酸酯、以及聚乙二醇二甲基丙烯酸酯。本文中,“(甲基)丙烯酸酯”为缩写,既表示丙烯酸酯,也表示甲基丙烯酸酯。上述单体可以发生改性,例如聚氧乙烯化或乙基化。

[0071] 可光聚合单体的含量优选为 2 至 20 重量%。

[0072] (H) 附加组分

[0073] 浆料还可以包括熟知的附加组分,例如分散剂、稳定剂、增塑剂、反萃取剂、消泡剂、以及润湿剂。

[0074] 本发明的第二实施方案涉及其上形成汇流电极的等离子显示屏的前面板,其中汇流电极具有包括黑色电极和白色电极的黑白双层结构,并且黑色电极包括银钯合金作为导电组分。本发明的 PDP 优选为 AC 等离子显示屏(AC PDP)。

[0075] 将结合使用 AC PDP 制造方法的附图作为示例来更加详细地说明本发明的第二实施方案。对于如上所述的导电颗粒、玻璃粉等而言,用于黑色汇流电极的组合物是相同的,因此下文将不再详述。

[0076] 图 1 示出 AC PDP 装置的结构,该装置的汇流电极具有双层结构。如图 1 所示,AC PDP 的前面板具有以下结构元件:玻璃基板 5、在玻璃基板 5 上形成的透明电极 1、在透明电极 1 上形成的黑色汇流电极 10、以及在黑色汇流电极 10 上形成的白色电极 7。电介质涂层(透明釉面层)(TOG)8 和 MgO 涂层 11 通常在白色电极 7 上形成。本发明的导电组合物用于形成黑色汇流电极 10。

[0077] AC PDP 的后面板具有以下结构元件:电介质基板 6、充满电离气体的放电空间 3、平行于透明电极 1 的第二电极(寻址电极)2、以及划分放电空间的空腔壁 4。透明电极 1 和第二电极 2 在放电空间 3 的两侧上彼此相对。

[0078] 以下述方式形成黑色汇流电极 10 和白色电极 7。第一,通过曝光形成某些图案。聚合反应将在已经曝光的部分中进行,从而改变对显色剂的溶解度。图案在碱性水溶液中显影,然后通过高温下烧结来去除有机部分,而无机物质被烧结。使用相同或非常不同的图像对黑色汇流电极 10 和白色电极 7 进行图案化。最终获得电极组件,该组件包括烧结的

高度导电的黑色汇流电极 10 和白色电极 7。电极组件在透明的电极 1 的表面上呈黑色。当放置在前玻璃基板上时,外部光的反射受到抑制。虽然在图 1 中示出,但当形成本发明的等离子显示装置时,下文所述的透明电极 1 并非必需。

[0079] 下文详述用于制备 PDP 前面板上的汇流电极的方法。

[0080] 如图 2 所示,形成本发明的汇流电极的第一实施方案的方法包括一系列处理(见图 2A 至 2E)。

[0081] 根据本领域普通技术人员所熟知的常规方法,使用 SnO_2 或 ITO 在玻璃基板 5 上形成透明电极 1。通常使用 SnO_2 或 ITO 形成透明电极。可以通过离子溅射法、离子电镀法、化学气相沉积法、或电极沉积技术来形成透明电极。此类透明电极结构和形成方法是 AC PDP 技术领域中所熟知的。

[0082] 然后,采用本发明的用于黑色汇流电极的导电组合物来施加电极浆料层 10,然后在氮气或空气中干燥黑色电极浆料层 10(图 2A)。

[0083] 然后,将用于形成白色电极的感光厚膜导体浆料 7 施加到黑色电极浆料层 10 上。然后,在氮气或空气中干燥白色电极浆料层 7(图 2B)。

[0084] 本发明所用的白色电极浆料可以是熟知或可商购获得的感光厚膜导体浆料。用于本发明的理想的浆料可包含银颗粒、玻璃粉、光引发剂、单体、有机基料、以及有机溶剂。银颗粒构造可以是不规则的或薄片,优选具有 0.3 至 $10\text{ }\mu\text{m}$ 的粒径。玻璃粉组分、光引发剂组分、单体组分、有机基料组分、以及有机溶剂组分可以是与黑色汇流电极用组合物中的那些相同的材料。然而,组分的量可显著不同。具体地讲,白色电极浆料中混合的导电银颗粒的量更大,例如浆料总重量的约 50 至 90 重量%。

[0085] 在确保显影后形成正确电极图案的条件下,将黑色电极浆料层 10 和白色电极浆料层 7 曝光。曝光过程中,材料通常通过靶部位 13 或具有与黑色汇流电极和白色电极的图案相对应的构造的光掩膜暴露于紫外线(图 2C)。

[0086] 将已曝光的黑色电极浆料层 10 和白色电极浆料层 7 的部分(10a, 7a)在碱性水溶液中显影,例如在 0.4 重量%碳酸钠水溶液或其他的碱性水溶液中显影。在该过程中,移除尚未曝光的层 10 和层 7 的部分(10b, 7b)。保留已经曝光的部分 10a 和 7a(图 2D)。随后形成显影后的图案。

[0087] 将形成的材料在 450 至 650°C 的温度下烧结(图 2E)。在这一阶段,玻璃粉熔化并牢固地连接至基板。根据基板材料选择烧结温度。在本发明中,将含贵金属的合金用作黑色汇流电极的导电组分,烧结可在约 600°C 进行。如上所述,原因是要确保 PDP 黑色汇流电极中的垂直导电。还优选在低温下烧结,因为高温下烧结容易导致更多的银扩散。

[0088] 由图 2 中的方法制备的前面板玻璃基板组件可用于 AC PDP。再参见图 1,例如,在前面板玻璃基板 5 上形成透明电极 1、黑色汇流电极 10 以及白色电极 7 之后,再用介电层 8 然后用 MgO 层 11 来涂覆前面板玻璃基板组件。然后,将前面板玻璃基板 5 与后面板玻璃基板 6 结合。

[0089] 本发明的导电组合物也可用于形成 PDP 中的黑色带。尝试用相同组合物来形成黑色带和黑色汇流电极以简化制造方法(如日本未审查专利 2004-063247 中提出),本发明的导电组合物可用于此类方法。

实施例

[0090] 下文通过实施例对本发明进一步举例说明。实施例仅用于例证性说明，并不旨在限制本发明。

[0091] (A) 测试贵金属添加的效果

[0092] 1. 有机组分的制备

[0093] 将作为有机溶剂的 Texanol (2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇单异丁酸酯) 和作为有机基料的分子量为 6,000 至 7,000 的丙烯酸类聚合物基料混合，然后将混合物边搅拌边加热至 100°C。加热混合物并搅拌至所有有机基料溶解。将所得溶液冷却至 75°C。加入作为光引发剂的 EDAB (4-二甲氨基-苯甲酸乙酯)、DETX (二乙基硫杂蒽酮)、以及 Chiba Specialty Chemicals 的 Irgacure 907，并且加入作为稳定剂的 TAOBN (1,4,4-三甲基-2,3-二氮杂双环 [3.2.2]-壬-2-烯-N,N-二氧化物)。在 75°C 下搅拌混合物，直至所有固体溶解。溶液经 40 微米过滤器过滤，然后冷却。

[0094] 2. 黑色电极浆料的制备

[0095] 在黄色光下于混合槽中，将由 2.58 重量% TMPEOTA (三羟甲基丙烷乙氧基三丙烯酸酯) 和 BASF 生产的 5.72 重量% Laromer® LR8967 (聚丙烯酸乙酯低聚物) 组成的可光致固化单体、以及作为稳定剂的 0.17 重量% 丁羟甲苯和 0.42 重量% 丙二酸与 37.5 重量% 上述有机组分混合，以制备浆料。然后，将作为黑色颜料的 12.67 重量% 氧化钴 (Co_3O_4)、导电颗粒和玻璃粉加入到该有机组分混合物中。以下材料用作导电粉，如表 1 中所示。

[0096] 1) 铂颗粒，d50 为 0.9 μm (铂粉 H7000-25，得自 Ferro corporation)

[0097] 2) 金颗粒，d50 为 1.4 μm (国内粉，球形、单分散金粉)

[0098] 3) 银颗粒，d50 为 1.9 μm (银粉 7000-5，得自 Ferro corporation)

[0099] 在不同的实施例和比较实施例中，玻璃粉和导电颗粒的用量有所不同。表 1 中列出了实施例和比较实施例的用量。

[0100] 搅拌全部浆料，直至无机材料的颗粒被有机材料润湿。使用三辊研磨机分散混合物。使用 30 μm 过滤器过滤所得浆料。此时，用 Texanol (有机组分) 调整浆料的粘度，以达到印刷用的理想粘度。

[0101] 3. 白色电极浆料的制备

[0102] 在黄色光下于混合槽中，将由 TMPEOTA (三羟甲基丙烷乙氧基三丙烯酸酯) 组成的可光致固化单体以及作为其他有机组分的 0.12 重量% 丁羟甲苯 (2,6-二-叔丁基-4-甲基苯酚，BHT)、0.11 重量% 丙二酸、以及 BYK 生产的 0.12 重量% BYK085 与 24.19 重量% 的上述有机组分混合，以制备浆料。将玻璃料和 70 重量% 的银粉球形导电颗粒作为无机材料加入到有机组分的混合物中。搅拌全部浆料，直至无机材料的颗粒被有机材料润湿。使用三辊研磨机分散混合物。使用 30 μm 过滤器过滤所得浆料。此时，用上述 Texanol 溶剂来调整浆料的粘度，以达到印刷用的理想粘度。

[0103] 4. 电极的制备

[0104] 采取预防措施避免污垢污染，因为在制备浆料和制造部件的过程中污垢污染会导致缺陷。

[0105] 4-1: 形成黑色汇流电极

[0106] 使用 200 至 400 目筛网通过丝网印刷将黑色电极浆料施加到玻璃基板上。选择黑

色电极浆料的合适筛网和粘度以确保获得所需的膜厚度。将浆料施加于已形成透明电极（薄膜 ITO）的玻璃基板上。然后，在 100℃ 下于热风循环炉中干燥浆料 20 分钟，形成具有 4.5 至 5.0 μm 的干燥膜厚度的黑色汇流电极。

[0107] 4-2:形成白色电极

[0108] 使用 400 目筛网通过丝网印刷来施加白色电极浆料以覆盖黑色电极。将其在 100℃ 下再次干燥 20 分钟。干燥后的双层结构厚度为 12.5 至 15 μm 。

[0109] 4-3:紫外线图案曝光

[0110] 使用平行的紫外线辐射源（照度：18 至 20 mW/cm^2 ；曝光剂量：200 mj/cm^2 ）通过光掩膜来对双层结构曝光。

[0111] 4-4:显影

[0112] 将曝光的样品放在传送机上，然后放入充满 0.4 重量%碳酸钠水溶液作为显色剂的喷雾显影装置中。将该显色剂保持在 30℃ 的温度，然后以 10 至 20psi 喷射。将样品显影 12 秒。通过用喷气流吹掉多余的水来干燥显影的样品。

[0113] 4-5:烧结

[0114] 在空气中于带式炉内，经 1.5 小时，通过烧结达到 590℃ 的峰值温度（第一次烧结）。

[0115] 4-6:TOG 涂层

[0116] 然后，使用 150 目不锈钢筛网丝网印刷 TOG 浆料。将其在 100℃ 下再次干燥 20 分钟。在空气中于带式炉内，经 2.0 小时，通过烧结达到 580℃ 的峰值温度（第二次烧结）。

[0117] 5. 评估

[0118] 5-1:L 值

[0119] 烧结后，从玻璃基板的后面板来观察，测定黑度。为测定黑度，使用 Nippon Denshoku 的装置来测定色彩 (L^* , a^* , b^*)。此时用标准白色板进行校正。 L^* 表示亮度， a^* 表示红色和绿色，并且 b^* 表示黄色和蓝色。 L^* 为 100 表示纯白，为 0 表示纯黑。 a^* 的数值越高，色彩就越红。 b^* 的数值越高，色彩就越黄。

[0120] 5-2:接触电阻 (Ω)

[0121] 使用 Advantest 的 R6871E，通过 4 端法来测定相邻电极图案之间的电阻。此处所测为接触电阻，其对黑色汇流电极而言是一个重要元素。换句话讲，在黑色汇流电极中，该值为电极堆叠方向上的电阻值，该方向为电流流动方向。

[0122] 5-3:数据分析

[0123] 如表 1 所示，使用本发明指定的贵金属作为导电组分可获得极好的接触电阻。本发明的浆料在黑色汇流电极中所需的垂直方向上提供了极好的导电性，因而只需添加少量便可得到令人满意的传导性。例如，与比较实施例 1 相比，实施例 1 中只添加了极少量的导电粉，但使用铂颗粒时接触电阻（第一次烧结）为 10.7 Ω ，而使用银时接触电阻（第一次烧结）为 101 Ω 。

[0124] 此外，不期望的结果为 TOG 烧结处理后的特征。比较第一次烧结的接触电阻和第二次烧结的接触电阻，反映出当使用银时接触电阻在 TOG 烧结处理后有所损失。另一方面，当使用本发明的贵金属时，趋势恰恰相反，如实施例 1 至 6 所表明。换句话讲，最初便具有极好数值的接触电阻在 TOG 烧结处理后甚至降得更低。

[0125] 因此显而易见，L 值的数字对于本发明的产品而言足以令人满意。

[0126] 对于金属含量与黑度（L 值）的关系而言，增加贵金属的含量会导致 L 值增大一些。

[0127] 虽然表 1 中并未示出，但使用银作为导电颗粒导致了显著的泛黄，因为银特别容易在黑色带中扩散。这是由于黑色带部分没有 ITO 电极，ITO 电极的存在可在一定程度上控制银扩散。考虑到这一点，如果用相同组合物来形成黑色带和黑色汇流电极以简化制造方法，则本发明应该是极具意义的。

[0128]

表 1

	金属	实施例 1		实施例 2		实施例 3		实施例 4		实施例 5		实施例 6		比较实施例 1	
		铂	铂	铂	铂	铂	铂	金	金	金	金	金	金	银	银
导电粉	d50 (μm)	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.9	1.9
	含量 (重量%)	0.1	0.5	0.5	0.5	5.0	5.0	0.1	0.1	0.5	0.5	5.0	5.0	0.25	0.25
	含量 (重量%)	31.28	30.88	30.88	30.88	26.38	26.38	31.28	31.28	30.88	30.88	26.38	26.38	31.13	31.13
玻璃粉	含量 (重量%)	47.41	47.41	47.41	47.41	47.41	47.41	47.41	47.41	47.41	47.41	47.41	47.41	47.41	47.41
有机组分	含量 (重量%)	12.16	12.16	12.16	12.16	12.16	12.16	12.16	12.16	12.16	12.16	12.16	12.16	12.16	12.16
黑色颜料	含量 (重量%)	8.63	8.63	8.63	8.63	8.63	8.63	8.63	8.63	8.63	8.63	8.63	8.63	8.63	8.63
可光致固化单体	含量 (重量%)	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42
稳定剂	含量 (重量%)	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
总计		7.2	10.2	10.2	10.2	14.6	14.6	6.9	6.9	8.4	8.4	18.8	18.8	6.9	6.9
L* (第二次烧结)		-0.4	-0.4	-0.4	-0.4	-0.3	-0.3	-0.4	-0.4	-0.4	-0.4	0	0	-0.4	-0.4
a* (第二次烧结)		0.8	1.5	1.5	1.5	2.7	2.7	0.9	0.9	1.2	1.2	2.2	2.2	0.7	0.7
b* (第二次烧结)		10.7	4.5	4.5	4.5	3.2	3.2	8.4	8.4	3.8	3.8	2.5	2.5	101	101
接触电阻 (第一次烧结)	(Ω)	3.2	2.1	2.1	2.1	2.4	2.4	3.7	3.7	2.1	2.1	1.8	1.8	254	254
接触电阻 (第二次烧结)	(Ω)														

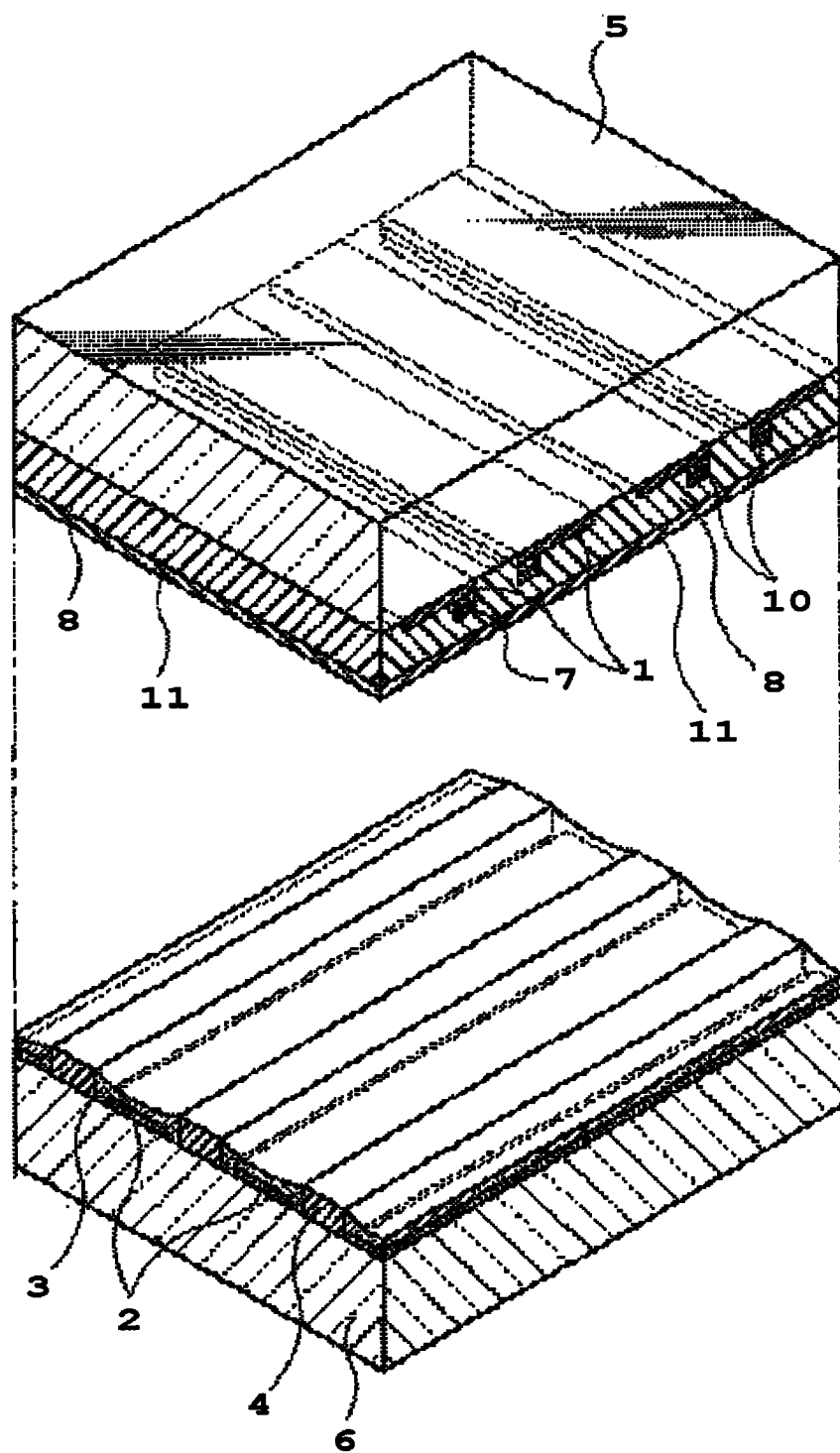


图 1

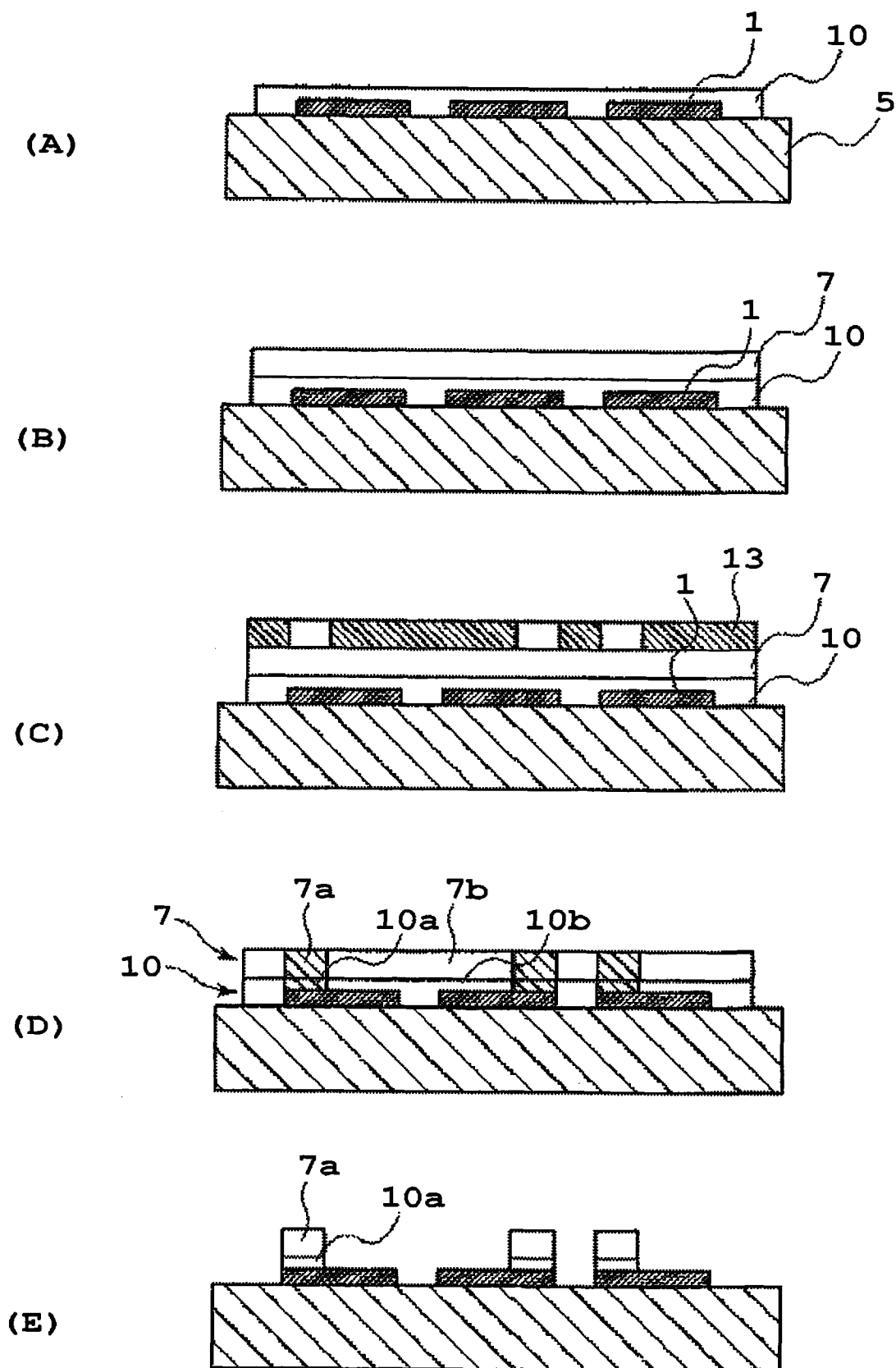


图 2