

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-55817

(P2010-55817A)

(43) 公開日 平成22年3月11日(2010.3.11)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H01J 9/02 (2006.01)	H01J 9/02 F	4J002
C08L 33/14 (2006.01)	C08L 33/14	5C027
C08K 3/40 (2006.01)	C08K 3/40	5C040
H01J 11/02 (2006.01)	H01J 11/02 B	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2008-217142 (P2008-217142)	(71) 出願人	000002174
(22) 出願日	平成20年8月26日 (2008. 8. 26)		積水化学工業株式会社
			大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号
		(74) 代理人	100086586
			弁理士 安富 康男
		(74) 代理人	100119529
			弁理士 諸田 勝保
		(72) 発明者	山内 健司
			大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学工業株式会社内
		(72) 発明者	福井 弘司
			大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学工業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ガラスペースト組成物、及び、プラズマディスプレイパネルの製造方法

(57) 【要約】

【課題】本発明は、耐シートアタック性、ガラスリブとの密着性及び耐サンドブラスト性に優れ、効率よくプラズマディスプレイパネルを製造することができるガラスペースト組成物を提供する。また、本発明は、該ガラスペースト組成物を用いてなるプラズマディスプレイパネルの製造方法を提供する。

【解決手段】プラズマディスプレイの製造に用いるガラスペースト組成物であって、(メタ)アクリル(共)重合体、ガラス微粒子及び高沸点溶剤を含有し、前記(メタ)アクリル(共)重合体は、側鎖末端に水酸基を有する(メタ)アクリレートモノマーに由来するセグメントを有し、ガラス転移温度が-10℃以下であるガラスペースト組成物。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

プラズマディスプレイの製造に用いるガラスペースト組成物であって、
(メタ)アクリル(共)重合体、ガラス微粒子及び高沸点溶剤を含有し、
前記(メタ)アクリル(共)重合体は、側鎖末端に水酸基を有する(メタ)アクリレート
モノマーに由来するセグメントを有し、ガラス転移温度が -10°C 以下である
ことを特徴とするガラスペースト組成物。

【請求項 2】

側鎖末端に水酸基を有する(メタ)アクリレートモノマーは、2-ヒドロキシエチルアクリレート、3-ヒドロキシプロピルアクリレート及び4-ヒドロキシブチルアクリレート
からなる群より選択される少なくとも1種であることを特徴とする請求項1記載のガラス
ペースト組成物。

10

【請求項 3】

(メタ)アクリル(共)重合体は、更に、他の(メタ)アクリレートモノマーに由来する
セグメントを含有し、前記他の(メタ)アクリレートモノマーに由来するセグメントの含
有量が5~30重量%であることを特徴とする請求項1又は2記載のガラスペースト組成
物。

【請求項 4】

高沸点溶剤は、比重が1.0以上1.35未満であることを特徴とする請求項1、2又は
3記載のガラスペースト組成物。

20

【請求項 5】

高沸点溶剤は、誘電率が2.5以上であることを特徴とする請求項1、2、3又は4記載の
ガラスペースト組成物。

【請求項 6】

ガラスペーストを塗工し、乾燥させることにより、ガラスリブ前駆体を形成した後、前記
ガラスリブ前駆体上に請求項1、2、3、4又は5記載のガラスペースト組成物を所定の
パターンとなるように印刷し、乾燥させる工程、加熱によって硬化させた後、サンドブラ
ストにより前記ガラスリブ前駆体に凹型形状を形成させる工程、及び、前記ガラスリブ前
駆体を加熱して脱脂、焼成する工程を有することを特徴とするプラズマディスプレイパネ
ルの製造方法。

30

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、耐シートアタック性、ガラスリブとの密着性及び耐サンドブラスト性に優れ、
効率よくプラズマディスプレイパネルを製造することができるガラスペースト組成物に関
する。また、本発明は、該ガラスペースト組成物を用いてなるプラズマディスプレイパネ
ルの製造方法に関する。

【背景技術】**【0002】**

プラズマディスプレイパネル(以下、PDPともいう)は、前面ガラス基板と背面ガラス
基板との間に備えられた放電空間内で電極間にプラズマ放電させ、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の蛍光体に当てることにより発光を得るもの
である。

40

背面ガラス基板にはプラズマから電極を保護する目的で電極上に誘電体層が形成され、更
にその表面に蛍光体層を塗工するガラスリブが形成されている。また、蛍光体層の表面積
を稼ぐために、ガラスリブは、サンドブラストを用いて凹型ストライプ状に成形されてい
る。背面ガラス基板表面に誘電体層とガラスリブとが形成されたものを背面板という。

【0003】

従来、PDPの生産プロセスでは、特許文献1に開示されているように、まず、背面ガラ
ス基板の表面にエチルセルロース樹脂をバインダーとする誘電体層用ペーストを塗工、乾

50

燥した後、加熱して脱脂、焼成を行うことで誘電体層を形成させる。更に誘電体層の表面に、アクリル樹脂やエチルセルロース樹脂等をバインダー樹脂として低融点ガラスを分散させ、溶剤を含有させたペーストを塗工し、乾燥させる。その後、ドライフィルムレジスト（以下、DFRともいう）をラミネートし、露光させてアルカリ水で現像後、加熱乾燥させ、サンドブラストを用いて凹型ストライプ状に成形した後、リブ上部に残ったDFRをアルカリ水で洗い流し、加熱して脱脂、焼成を行うことでガラスリブを形成していた。このような生産プロセスにおいて用いられるDFRとしては、例えば、特許文献2に開示されているように、耐サンドブラスト性を有するDFRが用いられている。

【0004】

しかしながら、従来のPDPの生産プロセスでは、ガラスリブとDFRの密着性が低いため、細い形状のガラスリブを加工するときには、サンドブラスト中にガラスリブの先端からDFRが剥がれやすく、細いリブ加工することが難しい等の問題があった。

また、このような方法では、DFRの露光、現像、除去、乾燥といった工程が必要となり、背面板製造効率が非常に悪いという問題があった。更に、DFRを除去する工程として、燃焼工程又はアルカリ洗浄工程等が必要となり、結果的に背面板の製造単価の上昇や、製造効率の低下を招いていた。

【特許文献1】特開平11-349348号公報

【特許文献2】特開2004-126073号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、上記現状に鑑み、耐シートアタック性、ガラスリブとの密着性及び耐サンドブラスト性に優れ、効率よくプラズマディスプレイパネルを製造することができるガラスペースト組成物を提供することを目的とする。また、該ガラスペースト組成物を用いてなるプラズマディスプレイパネルの製造方法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】

【0006】

本発明は、プラズマディスプレイの製造に用いるガラスペースト組成物であって、（メタ）アクリル（共）重合体、ガラス微粒子及び高沸点溶剤を含有し、前記（メタ）アクリル（共）重合体は、側鎖末端に水酸基を有する（メタ）アクリレートモノマーに由来するセグメントを有し、ガラス転移温度が -10°C 以下であるガラスペースト組成物である。

以下に本発明を詳述する。

【0007】

本発明者らは、鋭意検討した結果、DFRをラミネートした後、露光、現像等を行う従来の方法において、DFRの代わりにガラスペースト組成物を乾燥後のガラスリブ層上にスクリーン印刷し、レジスト材料として用いることで、レジストを露光、現像してパターンを形成する工程やサンドブラスト後にレジストを除去する工程を省略することができるだけでなく、ガラスペースト組成物をガラスリブ層上に残したまま焼結させることで、ガラスリブ層の一部として形成させることも可能となり、製造プロセスを大幅に簡略化することが可能となることを見出した。

しかしながら、従来のガラスペースト組成物をこのような方法に用いた場合、ガラスリブ層にシートアタックが発生するという問題や、サンドブラスト工程においてガラスペースト組成物の部分が切削されてしまうという問題があった。

【0008】

そこで、本発明者らは更に鋭意検討した結果、側鎖末端に水酸基を有する（メタ）アクリレートモノマーに由来するセグメントを有する（メタ）アクリル（共）重合体と高沸点溶剤とガラス微粒子とを含有するガラスペースト組成物をレジスト材料として用い、かつ、（メタ）アクリル（共）重合体のガラス転移温度を所定の範囲内とすることにより、印刷時にシートアタックが発生したり、サンドブラスト工程において切削されたりすることがなく、ガラスペースト組成物からなる層が剥離することもないガラスペースト組成物が得

10

20

30

40

50

られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0009】

本発明のガラスペースト組成物は、側鎖末端に水酸基を有する（メタ）アクリレートモノマーに由来するセグメントを有する（メタ）アクリル（共）重合体を含有する。

本発明では、上記側鎖末端に水酸基を有する（メタ）アクリレートモノマーに由来するセグメントを有することで、上記（メタ）アクリル（共）重合体の水酸基密度が高められ、ガラス微粒子の表面との間で強い相互作用を発揮し、溶剤乾燥後、強度の高い被膜を形成することができる。これにより、耐サンドブラスト性やガラスリブとの密着性及び耐シートアタック性にも優れるものとなる。

なお、本発明における（メタ）アクリレートとは、アクリレート又はメタクリレートを意味する。

【0010】

上記側鎖末端に水酸基を有する（メタ）アクリレートモノマーとしては、2-ヒドロキシエチルアクリレート、3-ヒドロキシプロピルアクリレート及び4-ヒドロキシブチルアクリレートからなる群より選択される少なくとも1種を用いることが好ましい。このような組み合わせの側鎖末端に水酸基を有する（メタ）アクリレートモノマーを用いることで、（メタ）アクリル（共）重合体の水酸基密度が高くなり、ガラス微粒子との密着性を高めることができる。また、得られる（メタ）アクリル（共）重合体のガラス転移温度を -10°C 以下に抑えることができ、本発明のガラスペースト組成物のガラス微粒子の分散性や耐サンドブラスト性、ガラスリブ層への接着性が優れるものとなる。

【0011】

上記側鎖末端に水酸基を有する（メタ）アクリレートモノマーのなかでは、得られる（メタ）アクリル（共）重合体のガラス転移温度がより低温になり、ガラスリブ層との密着性が高められるという利点を有することや、高沸点有機溶剤の選択性の観点から、4-ヒドロキシブチルアクリレートを用いることが好ましい。

【0012】

上記（メタ）アクリル（共）重合体中の上記側鎖末端に水酸基を有する（メタ）アクリレートモノマーに由来するセグメントの含有量の好ましい下限70重量%、好ましい上限は100重量%である。上記側鎖末端に水酸基を有する（メタ）アクリレートモノマーに由来するセグメントの含有量が70重量%未満であると、本発明のガラスペースト組成物を用いて得られる皮膜の強度が不十分となる。

【0013】

上記（メタ）アクリル（共）重合体のガラス転移温度（ T_g ）の上限は -10°C である。DFRに代えてガラスペースト組成物を用いた場合、（メタ）アクリル（共）重合体に、側鎖末端に水酸基を有する（メタ）アクリレートモノマーに由来するセグメント、例えば、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートからなるセグメントを含有させた樹脂は、耐サンドブラスト性は良好であるが、サンドブラスト加工後の焼結工程において、ガラスペースト組成物層がガラスリブ層から一部剥がれるという問題があった。その結果、焼結時の加熱によって、ガラスリブ層との線膨張率の差により界面に応力が集中していた。これに対して、上記（メタ）アクリル（共）重合体のガラス転移温度を -10°C 以下とすることで、塗布界面の応力を緩和することができるとともに、ガラスリブ層との間で強い接着性を発現させることができ、例えば、背面板の製造において歩留まりを改善させることが可能となった。

上記ガラス転移温度が -10°C を超えると、ガラスリブ層との密着性が低下するため、ガラスリブ層上へガラスペースト組成物を印刷し、乾燥させる工程において、ガラスペースト組成物が剥離する。上記ガラス転移温度の好ましい上限は -20°C である。また、上記ガラス転移温度の好ましい下限は、 -100°C である。上記ガラス転移温度が -100°C 未満であると、サンドブラスト時に問題が発生することがある。また、塗工が可能となる粘度とするために、大量の（メタ）アクリル（共）重合体が必要となるため、脱脂、焼成の際に時間を要することがある。

10

20

30

40

50

【0014】

上記（メタ）アクリル（共）重合体は、上記側鎖末端に水酸基を有する（メタ）アクリレートモノマーに由来するセグメント以外にも共重合可能な他の（メタ）アクリレートモノマーに由来するセグメントを有していてもよい。

上記共重合可能な他の（メタ）アクリレートモノマーとしては、例えば、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、*n*-ブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル酸、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、*n*-ステアリル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート等が挙げられる。なかでも、分解性に優れることから炭素数が10以下のアルキル（メタ）アクリレートモノマーが好ましい。

10

【0015】

上記（メタ）アクリル（共）重合体中の上記他の（メタ）アクリレートモノマーに由来するセグメントの含有量の好ましい下限5重量%、好ましい上限は30重量%である。上記他の（メタ）アクリレートモノマーに由来するセグメントの含有量が5重量%未満であると、上記他の（メタ）アクリレートモノマーに由来するセグメントを含有させる効果が不十分となり、上記他の（メタ）アクリレートモノマーに由来するセグメントの含有量が30重量%を超えると、本発明のガラスペースト組成物を用いて得られる皮膜の強度が不十分となる。

【0016】

上記（メタ）アクリル（共）重合体のゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により測定したポリスチレン換算による重量平均分子量としては、上記（メタ）アクリル（共）重合体のガラス転移温度に依存するが、好ましい下限は5000、好ましい上限は20万である。重量平均分子量が5000未満であると、本発明のガラスペースト組成物に十分な粘度が得られず、重量平均分子量が20万を超えると、糸曳き性等が悪化し、印刷時の取り扱い性が極端に悪くなることがある。ガラス転移温度が室温よりも高い（メタ）アクリル（共）重合体においては、重量平均分子量のより好ましい上限は10万である。

20

なお、ポリスチレン換算による数平均分子量の測定は、カラムとして例えばSHOKO社製カラムLF-804を用いてGPC測定を行うことで得ることができる。

30

【0017】

本発明のガラスペースト組成物における上記（メタ）アクリル（共）重合体の含有量としては特に限定されないが、好ましい下限は5重量%、好ましい上限は45重量%である。上記（メタ）アクリル（共）重合体の含有量が5重量%未満であると、ガラス微粒子を十分に分散させることができず、印刷性に問題が発生する場合があります、上記（メタ）アクリル（共）重合体の含有量が45重量%を超えると、熱分解性に悪影響を及ぼす場合がある。

【0018】

上記（メタ）アクリル（共）重合体の重合方法としては特に限定されず、通常の（メタ）アクリレートモノマーの重合に用いられる方法が挙げられ、例えば、フリーラジカル重合法、リビングラジカル重合法、イニファーター重合法、アニオン重合法、リビングアニオン重合法等が挙げられる。

40

【0019】

本発明のガラスペースト組成物は、ガラス微粒子を含有する。

上記ガラス粉末の組成としては特に限定されず、例えば、ケイ酸塩ガラス、鉛ガラス、亜鉛ガラス、ボロンガラス、 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系無機ガラス、 $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系無機ガラス、 $\text{LiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系無機ガラス等の各種ガラスが挙げられる。特に、融点が600℃以下の低融点ガラスであることが好ましい。

【0020】

また、上記ガラス微粒子に対して、ガラス以外の無機微粒子を併用してもよい。

50

上記無機微粒子としては特に限定されず、例えば、銅、銀、ニッケル、パラジウム、アルミナ、ジルコニア、酸化チタン、チタン酸バリウム、窒化アルミナ、窒化ケイ素、窒化ホウ素、 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$ 、 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$ 、 $(\text{Y}, \text{Gd})\text{BO}_3:\text{Eu}$ 等の蛍光体、カーボンブラック、染料や顔料等の着色用微粒子、金属錯体等が挙げられる。

【0021】

本発明のガラスペースト組成物における上記ガラス微粒子及び無機微粒子の含有量としては特に限定されないが、好ましい下限は10重量%、好ましい上限は80重量%である。上記ガラス微粒子及び無機微粒子の含有量が10重量%未満であると、粘度が十分に得られないことがあり、ガラス微粒子等に対して樹脂が多いためにサンドブラスト時に悪影響があることがある。上記ガラス微粒子及び無機微粒子の含有量が80重量%を超えると、ガラス微粒子等を分散させることが困難になることがある。

10

【0022】

本発明のガラスペースト組成物は、高沸点溶剤を含有する。

上記高沸点溶剤は、沸点が150℃以上、300℃未満であることが好ましい。沸点が150℃未満であると、本発明のガラスペースト組成物を塗工する際に溶剤が揮発してしまうため、粘度が変わり安定した塗工ができないことがあり、沸点が300℃以上であると、塗工後、ペースト中の溶剤を乾燥させる段階で多大な時間や熱エネルギーが必要となることがある。より好ましくは280℃以下である。

【0023】

上記高沸点溶剤は、比重が1.0以上、1.35未満であることが好ましい。比重がこの範囲から外れると、シートアタックが生じ、リブ層を破壊したり、塗工しにくくなったりすることがある。ここで比重とは、4℃又は20℃における水の密度と20℃又は25℃におけるその溶剤の密度との比を意味する（編者 浅原照三、「溶剤ハンドブック」、講談社、1996年1月20日第14刷）。

20

【0024】

上記沸点が150℃以上300℃未満、かつ、比重が1.0以上1.35未満の高沸点溶剤としては特に限定されず、例えば、炭酸プロピレン、ジエチレングリコール、プロパンジオール、ブタンジオール等のジオール類、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールジアセテート等のジオール類の片末端アセテート類、サリチル酸メチル、乳酸エチル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、テトラヒドロフルフリルアルコール、フルフリルアルコール、2-（ベンジルオキシ）エタノール、2-フェノキシエタノール、2-（メトキシメトキシ）エタノール、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコール、ジエチレングリコールモノブチルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、フェノキシアセテート、フェノキシエチルアセテート、2-ブトキシエチルアセテート、2-エトキシエチルアセテート、2-メトキシエチルアセテート、γ-ブチロラクトン、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、N-メチルアセトアミド、アセトアミド、N，N-ジメチルホルムアミド、N-メチルホルムアミド、ホルムアミド等が挙げられる。

30

なかでも、特にシートアタックを生じにくいことから誘電率が25以上であることが好ましく、誘電率が25以上の溶剤としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ジエチレングリコール、炭酸プロピレン、γ-ブチロラクトン、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、N-メチルアセトアミド、アセトアミド、N，N-ジメチルホルムアミド、N-メチルホルムアミド、ホルムアミド等が挙げられる。特に、毒性も低く、200℃以下で乾燥することができるため、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、炭酸プロピレン、γ-ブチロラクトンが好適である。なお、これらの溶剤は単独で用いられてもよいし、2種以上が併用されてもよい。

40

【0025】

本発明のガラスペースト組成物における上記高沸点溶剤の含有量としては特に限定されないが、好ましい下限は15重量%、好ましい上限は48重量%である。上記高沸点溶剤の

50

含有量が15重量%未満であると、ペースト粘度が高く印刷性が悪化する。上記高沸点溶剤の含有量が48重量%を超えると、印刷に必要な粘度を確保出来なくなる可能性がある。

【0026】

本発明のガラスペースト組成物は、密着促進剤を含有してもよい。

上記密着促進剤としては、特に限定されないが、アミノシラン系シランカップリング剤が好適に用いられる。

上記アミノシラン系シランカップリング剤としては、例えば、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-トリエトキシシリル-N-(1,3-ジメチル-2-ブチリデン)プロピルアミン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。

上記アミノシラン系シランカップリング剤以外にも、グリシジルシラン系シランカップリング剤である3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン等を用いてもよい。また、その他のシランカップリング剤として、ジメチルジメトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン等も好適に用いることができる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0027】

本発明のガラスペースト組成物は、塗工後のレベリングを促進させる目的でノニオン系界面活性剤を含有することが好ましい。

【0028】

上記ノニオン系界面活性剤としては特に限定されないが、HLB値が10~20のノニオン系界面活性剤であることが好ましい。ここで、HLB値とは、界面活性剤の親水性、親油性を表す指標として用いられるものであって、計算方法がいくつか提案されており、例えば、エステル系の界面活性剤について、鹼化価をS、界面活性剤を構成する脂肪酸の酸価をAとしたとき、HLB値は $20(1-S/A)$ で表される。具体的には、脂肪鎖にアルキレンエーテルを付加させたものが好適であり、具体的には例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル等が好適に用いられる。なお、上記ノニオン系界面活性剤は、熱分解性がよいが、大量に添加するとガラスペースト組成物の熱分解性が低下することがあるため、含有量の好ましい上限は5重量%である。

【0029】

本発明のガラスペースト組成物の製造方法としては特に限定されず、従来公知の攪拌方法が挙げられ、具体的には例えば、上記(メタ)アクリル(共)重合体と、ガラス微粒子と、高沸点溶剤と、必要に応じて加えた他の成分とを3本ロールミル等で攪拌する方法等が挙げられる。

【0030】

本発明のガラスペースト組成物の応用として、分散させるガラス微粒子の代わりに、セラミック粉末を用いたときのセラミックペースト組成物、蛍光体粉末を用いたときの蛍光体ペースト組成物、導電性粉末を用いたときの導電ペースト組成物、ガラス粉末又はセラミックス粉末を用いたときのグリーンシートとして用いることもできる。このような用途で用いることにより、エチルセルロースをバインダー樹脂として用いたグリーンシートと重ね合わせて同時に脱脂、焼成することができる。

すなわち、シートアタックを生じないという特徴を活かし、今まで個別に焼結プロセスが必要であったグリーンシート上に導電ペーストでパターンを描く工程、電極シート上に誘電体ペーストをカバーする工程、リブシート上に蛍光体ペーストをスクリーン印刷する工程等を簡略化することが可能である。

また、未焼結リブ上にインクジェットで蛍光体ペーストを印刷したり、オフセット印刷で

電極を印刷した上に誘電体層をスクリーン印刷したりする等、異なる印刷法を組み合わせるときにも応用することができる。例えば、サンドブラストレジストパターンをフォトリソ工程で描く工程をスクリーン印刷に置き換える等である。

【0031】

また、本発明のガラスペースト組成物は、誘電体層形成用のペーストとしても用いることができる。本発明のガラスペースト組成物から得られる乾燥皮膜は、通常用いられる溶剤ではシートアタックを生じないため、誘電体層形成用ペーストを塗工した後、脱脂、焼成工程を行わず、ガラスリブ層形成工程を行った場合であっても、誘電体層形成用ペーストからなる層（誘電体前駆層）が溶剤のリブ用ペーストの溶剤のシートアタックによって破壊されることがない。また、極めて優れた耐サンドブラスト性を有することから、リブ層を乾燥させた後、焼成せずにサンドブラスト処理を行い、切削を行っても、誘電体層が破壊されることがない。これにより、脱脂、焼成工程を複数回行う必要がなく、製造工程を簡略化することが可能となる。

【0032】

本発明のプラズマディスプレイパネルの製造方法は、ガラスペーストを塗工し、乾燥させることにより、ガラスリブ前駆体層を形成した後、上記ガラスリブ前駆体層上に本発明のガラスペースト組成物を所定のパターンを印刷し、乾燥させる工程、サンドブラストにより上記ガラスリブ前駆体に凹型形状を形成させる工程、及び、上記ガラスリブ前駆体を加熱して脱脂、焼成する工程を有する方法である。

【0033】

本発明のプラズマディスプレイパネルの製造方法は、上述したように従来レジスト材料として用いられるドライフィルムレジスト（DFR）に代えて、本発明のガラスペースト組成物を用いてスクリーン印刷することにより、従来のようにレジストの露光、現像工程を行わなくても、精細なパターン形状のガラスリブを形成できることから、製造工程を大幅に簡略化することができる。また、凹型形状を形成させる工程後に、アルカリ洗浄等のレジスト除去工程を行わなくてもよいから、効率よくプラズマディスプレイパネルを製造することができる。また、歩留まりが改善し、より精度が高いプラズマディスプレイパネルを製造することが可能となる。

なお、各工程については、本発明のガラスペースト組成物を用いて印刷、乾燥を行うことと、レジスト現像、除去工程を無くすこと以外は、従来のプラズマディスプレイパネルの製造方法と同様の操作を行うことができる。また、ガラスリブ形成用のガラスペーストとしては、本発明のガラスペースト組成物に含有される溶剤と反応しにくいものであれば特に限定されず、従来公知のものを用いることができる。

【発明の効果】

【0034】

本発明によれば、耐シートアタック性、ガラスリブとの密着性及び耐サンドブラスト性に優れ、効率よくプラズマディスプレイパネルを製造することができるガラスペースト組成物を提供することができる。また、該ガラスペースト組成物を用いてなるプラズマディスプレイパネルの製造方法を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0035】

以下に実施例を掲げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

【0036】

（実施例1）

攪拌機、冷却器、温度計、湯浴及び、窒素ガス導入口を備えた2Lセパラブルフラスコに、2-ヒドロキシエチルアクリレート（2-HEA）100重量部、連鎖移動剤としてドデシルメルカプタン、有機溶剤として工業用アルコール100重量部を混合し、モノマー混合液を得た。

【0037】

得られたモノマー混合液を、窒素ガスを用いて20分間バブリングすることにより溶存酸素を除去した後、セパラブルフラスコ系内を窒素ガスで置換し攪拌しながら湯浴が沸騰するまで昇温した。重合開始剤をアルコールで希釈した溶液を加えた。また重合中に重合開始剤を含むアルコール溶液を数回添加した。

【0038】

重合開始から7時間後、室温まで冷却し重合を終了させた。これにより、(メタ)アクリル(共)重合体のアルコール溶液を得た。得られた重合体について、カラムとしてSHOKO社製カラムLF-804を用い、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)による分析を行ったところ、ポリスチレン換算による重量平均分子量は表1のとおりであった。

10

このようにして得られた(メタ)アクリル(共)重合体のアルコール溶液に対し、表1に記載した溶剤にて溶剤置換を行い、表1の組成比になるように配合し、高速分散機で分散させてビヒクル組成物を作製した。

【0039】

得られたビヒクル組成物に対して、ノニオン系界面活性剤としてBL-25(日光ケミカル社製)、平均粒子径 $2.0\mu\text{m}$ のガラス微粒子(SiO_2 を32.5%、 B_2O_3 を20.5%、 ZnO を18%、 Al_2O_3 を10%、 BaO を3.5%、 Li_2O を9%、 Na_2O を6%、 SnO_2 を0.5%含有)を表1に記載した組成比となるように添加し、ガラス微粒子分散ペーストを得た。次いで、高速攪拌装置を用いて充分混練し、3本ロールミルにて滑らかになるまで処理を行い、ガラスペースト組成物を作製した。

20

【0040】

(実施例2~4、比較例1~2)

モノマー混合比を表1のように変更したこと以外は実施例1と同じ方法にてビヒクル組成物及びガラスペースト組成物を作製した。なお、表1の2-HEAは2-ヒドロキシエチルアクリレート(共栄社化学社製)を表し、4-HBAは4-ヒドロキシブチルアクリレート(日本化成社製)、MAはメチルアクリレート(日本触媒社製)、MMAはメチルメタアクリレート(日油社製)、2-HPAは2-ヒドロキシプロピルアクリレート(共栄社化学社製)、n-BAはn-ブチルアクリレート(日油社製)を表す。

【0041】

<評価>

30

実施例及び比較例で得られたビヒクル組成物、及び、ガラスペースト組成物について以下の評価を行った。結果を表1及び表2に示した。

【0042】

(評価用基板の作製)

エチルセルロース(シグマアルドリッチ社製、STD100)をテルピネオール溶液中に溶解させ、樹脂固形分が16%のエチルセルロース含有ビヒクル組成物を作製した。次いで、軟化点が約550℃のガラスフリットとエチルセルロース含有ビヒクル組成物とをガラスフリットが50重量%、エチルセルロース含有ビヒクル組成物が50重量%となるよう混合した後、高速攪拌機で混練し、3本ロールミルを用いて滑らかになるまで処理することで、ガラスペーストを作製した。

40

得られたガラスペーストをアプリケーションャーを用い、5ミルの設定で15cm×15cmのソーダガラス基板に塗工し、120℃オープンにて30分乾燥させ、ガラス層が形成された評価用基板を作製した。

【0043】

(1)耐シートアタック性

評価用基板に実施例及び比較例で作製したビヒクル組成物を、スポイトを用いて1滴塗布し、オープンにて150℃、60分乾燥させ、溶剤を除去した。その後、評価用基板のガラス層の状態を顕微鏡を用いて観察し、以下の基準で評価した。

○ ガラス層の亀裂が無く、周辺の緻密な乾燥膜に変化がなかった

× エチルセルロース樹脂の溶解によりガラス層に亀裂が見られなかった

50

【0044】

(2) 基板密着性

ライン&スペースが30/600 μ mのスクリーン版を用いて、実施例及び比較例で得られたガラスペースト組成物を、評価用基板上に印刷した。オープンにて150℃、60分乾燥させ溶剤を除去することで30 μ m幅の印刷像を有する評価用サンプルAを得た。

得られたサンプルをNa₂CO₃の5重量%溶液に5分間浸漬し、取り出した後、オープンにて120℃、30分間乾燥させ、硬化させた印刷像の剥がれ状態を観察し、以下の基準で評価した。

○ 剥がれが生じなかった

× 剥がれが生じた

10

【0045】

(3) 耐サンドブラスト性

実施例及び比較例で得られたガラスペースト組成物を、評価用基板上にアプリケーションを用い、5ミルの設定で15cm×15cmのソーダガラス基板に塗工した。オープンにて150℃、60分乾燥させ評価用ガラス基板Bを得た。

得られた評価用基板Bに対し、上記ガラス層上に、不二製作所株式会社製サンドブラスト機(ニューマブラスターSMC-1ADE-401)を用いて0.04Mpaの圧力下に、研磨剤として不二製作所社製PDP用サンドブラストメディアS9#1200にて噴射量200g/minにてサンドブラスト処理しリブ隔壁を形成した。顕微鏡にて誘電体表面に傷が生じた物を×、傷が生じなかった物を○とした。

20

また、サンドブラストによる削れにくさを定量的に評価するため以下に示す評価を行った。

スライドガラス上の中央に直径300 μ mの真鍮線をセロハンテープにて両端を評価用基板から浮きの無い様固定し、実施例及び比較例で得られたガラスペースト組成物を、6ミルの設定で塗工し、オープンにて150℃、60分間乾燥させ溶剤を除去し、加熱することで、乾燥させ、真鍮線を埋め込んだ硬化ガラス粉膜Cを得た。

その後、引張試験機にて真鍮の剥離角度を90°になるスライドジグを用いて真鍮線を引張速度200mm/分で剥離する試験を行い、溝を形成する際に必要な抵抗値を定量し以下の基準で評価した。

○ 剥離試験力が0.9N以上

× 剥離試験力が0.9N未満

30

【0046】

(4) 焼結性

実施例1～4、比較例1～2で得られたガラスペースト組成物をガラス基板にアプリケーションを用いて5ミルの設定にて塗工し、150℃設定の送風オープンで30分間乾燥させ、ガラス基板を作製した。作製したガラス基板を600℃設定の電気炉にて30分間焼成し、焼き色を目視することにより有機物残渣状態を確認し、以下の基準で評価した。

○ 無色であった

△ 淡黄色の色が付いた

× 茶色く焼き色が付いた

40

【0047】

【表 1】

ガラスペースト組成物											
ビニル組成物											
(メタ)アクリル共重合体				溶剤				界面活性剤			
組成 (配合比)	重量平均 分子量	含有量 (重量%)	T _g (°C)	種類	誘電率	比重	沸点 (°C)	含有量 (重量%)	含有量 (重量%)	含有量 (重量%)	含有量 (重量%)
実施例1	50000	12	-15	1,3-ブテンジオール	35	1.0554	214	37	1	50	50
実施例2	50000	12	-32	1,3-ブテンジオール	35	1.0554	214	37	1	50	50
実施例3	50000	12	-10.4	1,3-ブテンジオール	35	1.0554	214	37	1	50	50
実施例4	50000	12	-28.6	1,3-ブテンジオール	35	1.0554	214	37	1	50	50
比較例1	50000	12	-3	1,3-ブテンジオール	35	1.0554	214	37	1	50	50
比較例2	50000	12	-16	1,3-ブテンジオール	35	1.0554	214	37	1	50	50

【0048】

10

20

30

40

【表 2】

	耐シートアタック性	基板密着性	耐サンドブラスト性			焼結性
	(リブ層の状態)	(アルカリ水浸漬)	サンドブラスト評価	剥離強度(N)	判定	(着色)
実施例1	○	○	○	1.41	○	○
実施例2	○	○	○	1.68	○	○
実施例3	○	○	○	1.28	○	○
実施例4	○	○	○	1.54	○	○
比較例1	○	×	×	0.63	×	○
比較例2	○	○	×	0.42	×	○

10

【0049】

表1及び表2に示すように、(メタ)アクリル(共)重合体のガラス転移温度が -10°C 以下である実施例1～4及び比較例2については、基板密着試験にて良好な結果が得られた。しかしながら、サンドブラスト試験では、実施例1～4は良好な結果が得られたのに対して、側鎖末端ではない位置に水酸基を有する(メタ)アクリレートモノマーを用いた比較例2は強度が不十分であった。

20

【産業上の利用可能性】

【0050】

本発明によれば、耐シートアタック性、ガラスリブとの密着性及び耐サンドブラスト性に優れ、効率よくプラズマディスプレイパネルを製造することができるガラスペースト組成物を提供することができる。また、該ガラスペースト組成物を用いてなるプラズマディスプレイパネルの製造方法を提供することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 森田 健晴

大阪府三島郡島本町百山 2-1 積水化学工業株式会社内

(72)発明者 平池 宏至

大阪府三島郡島本町百山 2-1 積水化学工業株式会社内

(72)発明者 森口 慎太郎

大阪府三島郡島本町百山 2-1 積水化学工業株式会社内

Fターム(参考) 4J002 BG071 DL006 FA086 FD016 GT00 HA08

5C027 AA09

5C040 FA01 FA04 GF18 GF19 JA15 JA17 KA14 KB28 KB29 MA22

MA23 MA26