



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102308257 A

(43) 申请公布日 2012. 01. 04

(21) 申请号 200980152929. 3

G03F 7/027(2006. 01)

(22) 申请日 2009. 12. 23

(30) 优先权数据

12/342, 163 2008. 12. 23 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2011. 06. 22

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2009/069358 2009. 12. 23

(87) PCT申请的公布数据

W02010/075485 EN 2010. 07. 01

(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 伊藤和重 野田浩章

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公

司 31100

代理人 陈哲锋

(51) Int. Cl.

G03F 7/004(2006. 01)

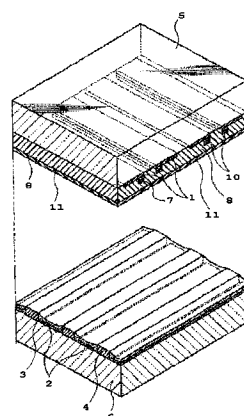
权利要求书 1 页 说明书 9 页 附图 2 页

(54) 发明名称

感光浆料和使用感光浆料产生图案的方法

(57) 摘要

本发明公开了包含可聚合单体和光聚合反应引发剂的感光浆料, 其中所述可聚合单体的玻璃化转变温度为 -10°C 或更低。本发明的浆料可用于形成精细图案并防止残留物残留在应除去浆料的区域。



1. 感光浆料,所述浆料包含可聚合单体和光聚合反应引发剂,其中所述可聚合单体的玻璃化转变温度为 -10°C 或更低。

2. 根据权利要求 1 的感光浆料,其中具有 -10°C 或更低的玻璃化转变温度的所述可聚合单体的含量基于所述浆料中可聚合单体的总重量为 50 重量%至 100 重量%。

3. 根据权利要求 1 的感光浆料,其中具有 -10°C 或更低的玻璃化转变温度的所述可聚合单体的内容物选自 (a) 其中两种或更多种丙烯酸酯以烷氧基键联的化合物, (b) 其中两种或更多种甲基丙烯酸酯以烷氧基键联的化合物, (c) 其中两种或更多种丙烷丙烯酸酯以烷氧基键联的化合物, (d) 其中两种或更多种丙烯酸酯以聚亚烷基二醇键联的化合物, (e) 其中两种或更多种甲基丙烯酸酯以聚亚烷基二醇键联的化合物, 和 (f) 其中两种或更多种丙烷丙烯酸酯以聚亚烷基二醇键联的化合物。

4. 根据权利要求 1 的感光浆料,所述感光浆料包含导电粉末、玻璃粉、有机粘合剂和有机溶剂,并且其中所述感光浆料用于产生电极。

5. 根据权利要求 1 的感光浆料,所述感光浆料包含玻璃粉、有机粘合剂和有机溶剂,并且其中所述感光浆料用于产生绝缘图案。

6. 产生图案的方法,所述方法包括以下步骤:

施加包含可聚合单体和光聚合反应引发剂的感光浆料,所述可聚合单体的玻璃化转变温度为 -10°C 或更低;

将施加的浆料曝光,其引发所述可聚合单体的聚合反应;

将曝光的浆料显影,从而形成图案;以及

将所述图案烧结。

7. 根据权利要求 6 的方法,其中具有 -10°C 或更低的玻璃化转变温度的所述可聚合单体的含量基于所施加的浆料中可聚合单体的总重量为 50 至 100 重量%。

8. 根据权利要求 6 的方法,具有 -10°C 或更低的玻璃化转变温度的所述可聚合单体的内容物选自其中两种或更多种丙烯酸酯以烷氧基键联的化合物、其中两种或更多种甲基丙烯酸酯以烷氧基键联的化合物、其中两种或更多种丙烷丙烯酸酯以烷氧基键联的化合物、其中两种或更多种丙烯酸酯以聚亚烷基二醇键联的化合物、其中两种或更多种甲基丙烯酸酯以聚亚烷基二醇键联的化合物、以及其中两种或更多种丙烷丙烯酸酯以聚亚烷基二醇键联的化合物。

9. 根据权利要求 6 的方法,其中所施加的浆料还包含导电粉末、玻璃粉、有机粘合剂和有机溶剂,并且所形成的图案是电极。

10. 根据权利要求 6 的方法,其中所施加的浆料进一步包含玻璃粉、有机粘合剂和有机溶剂,并且所形成的图案是绝缘图案。

感光浆料和使用感光浆料产生图案的方法

[0001] 发明背景

发明领域：

[0002] 本发明涉及感光浆料和使用所述浆料产生精细图案的方法。

[0003] 发明背景

[0004] 涉及使用感光浆料来形成精细图案的技术是本领域已知的。感光浆料一般包含可聚合单体和光聚合反应引发剂。根据预期应用,感光浆料还可包含导电颗粒、玻璃粉、有机粘合剂、有机溶剂和其它添加剂。将感光浆料施加到将在其上形成图案的基板上,并且以所期望的方式使所述浆料曝光。在曝光过程期间,聚合反应在被光照射的部分中进行,然后在随后的显影过程中形成图案。然后将所述图案焙烧,并且在所述基板上形成由无机材料组成的图案。已形成的图案用作电极、导体、导电墙等。

[0005] 随着技术的进步,相伴而生的是对生成更精细图案的需求。然而,当尝试形成精细图案时,所述图案有时没有正确形成,造成缺陷率增加。例如,当形成电极图案时,邻接的图案没有适当地分开,并且可能造成短路,这可能对最终产品造成致命缺陷。

[0006] 形成精细图案的技术已从各种角度进行了开发。实例包括对电子器件自身结构进行修改的技术、与改善曝光方法相关的技术、与改善浆料组分相关的技术等。例如,JP2008-39962A 公开了使用感光浆料形成电阻层的技术,所述浆料包含玻璃粉、氧化钨粉末和感光有机组分,其中玻璃粉和氧化钨之间的质量比为 30 : 70 至 90 : 10,所述玻璃粉的中心粒径在 0.5 至 5 μm 范围内,并且所述氧化钨的中心粒径在 0.01 至 0.3 μm 范围内。JP2005-215134A 公开了感光无机浆料组合物,所述组合物包含至少一种光聚合反应引发剂、可光致聚合的单体和无机粉末,其中同时包含罗氏 (Norris) I 型光聚合反应引发剂和脱氢型光聚合反应引发剂作为光聚合反应引发剂。期望发展出能够减少基板上存在的残留物并且能够避免产品缺陷的改善的精细图案的制作方法。

[0007] 发明概述

[0008] 本发明的一个方面是包含可聚合单体和光聚合反应引发剂的感光浆料,其中所述可聚合单体的玻璃化转变温度为 -10°C 或更低。

[0009] 本发明的另一个方面是形成图案的方法,所述方法包括以下步骤:施加包含可聚合单体和光聚合反应引发剂的感光浆料,所述可聚合单体的玻璃化转变温度为 -10°C 或更低;将施加的浆料曝光,其引发所述可聚合单体的聚合反应;将曝光的浆料显影,从而形成图案;并且将所述图案烧结。

[0010] 依照本发明,能够形成具有较少残留物并且无最终产品缺陷的精细图案。

[0011] 附图简述

[0012] 图 1 为示意性地示出 AC 等离子显示屏装置的透视展开图;

[0013] 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。

[0014] 发明详述

[0015] 本发明提供了用于形成具有较少缺陷的精细图案的浆料。本发明人对于在形成较精细图案时在除去浆料的部分中留有残留物的倾向作了研究。据信,残留物是曝光过程期间未预期被照射的部分被光照射所形成的。因此为了防止残留物产生的根本原因,下列三种选项是可行的:1) 改善曝光过程以便光依照图案形状正确照射;2) 改善浆料组成以便降低残留物产生的可能性;以及 3) 改善显影过程以便在显影过程期间完全除去残留物。

[0016] 本发明人致力于通过改善浆料组成来防止残留物。因此发现,虽然感光浆料包含各种组分如玻璃粉、单体、聚合物粘合剂、溶剂和导电粉末,但能够通过控制单体来防止形成残留物。当即使是因微弱的光照射而产生不必要的聚合反应时,所形成的聚合物也倾向于以残留物形式残留。能够使用具有低玻璃化转变温度 (T_g) 的化合物作为单体组分,以使不必要的单体组分聚合反应最小化,并且即使有非预期光源如散射光照射,也较难产生残留物。

[0017] 具体地讲,本发明的第一实施方案涉及包含可聚合单体和光聚合反应引发剂的感光浆料,其中所述可聚合单体的玻璃化转变温度为 -10°C 或更低。

[0018] 首先描述浆料的组分。根据浆料的应用来选择组分。例如,如果所述浆料用于制造电极,则通常包含导电粉末、玻璃粉(玻璃料)、聚合物粘合剂、可聚合单体、光聚合反应引发剂和溶剂。如果所述浆料用于制造绝缘图案如介电图案、绝缘图案、绝缘墙等,则玻璃粉、聚合物粘合剂、可聚合单体、光聚合反应引发剂和溶剂是典型的组分。可根据应用、浆料施加方法和其它因素,来选择每种组分的含量。

[0019] (A) 可光致聚合的单体

[0020] 本发明的感光浆料中包含具有 -10°C 或更低的玻璃化转变温度的可聚合单体(“低 T_g 单体”)(可光致聚合的单体)。使用低 T_g 单体将防止因非预期光照射造成的不必要聚合进程。玻璃化转变温度越低,残留物产生的可能性越低。玻璃化转变温度的上限优选为 -10°C 或更低,并且更优选 -15°C 或更低。虽然对玻璃化转变温度的下限没有特定的限制,但是通常采用不低于 -40°C 的温度。

[0021] 可使用可商购获得的热差分分析仪来测定所述单体的玻璃化转变温度。当温度自 -100°C 以 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升至 200°C ,装置间测量数据存在显著差异时,本专利申请中的单体玻璃化转变温度被定义为使用得自 Shimadzu 的热差分分析仪 DSC6220 测得的玻璃化转变温度。

[0022] 虽然低 T_g 单体含量不受特定的限制,但是所述含量基于包含于所述浆料中的可聚合单体总量优选为 50 至 100 重量%,并且更优选 70 至 100 重量%。过低的低 T_g 单体含量将降低本发明的预防残留物的功效。对低 T_g 单体的最大含量没有限制,并且所述浆料中所有单体均可作为低 T_g 单体。

[0023] 能够用作低 T_g 单体的化合物的实例包括其中两种或更多种丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯或丙烷丙烯酸酯以烷氧基($-\text{RO}-$)键联的化合物;和其中两种或更多种丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯或丙烷丙烯酸酯以聚亚烷基二醇键联的化合物。可将两种或更多种低 T_g 单体组合。在一个优选的实施方案中,丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯或丙烷丙烯酸酯中的羟基经由烷氧基连接至羟甲基($-\text{CHOH}$)。

[0024] 更具体的实例包括甲氧基化三羟甲基丙烯酸酯、乙氧基化三羟甲基丙烯酸酯、丙

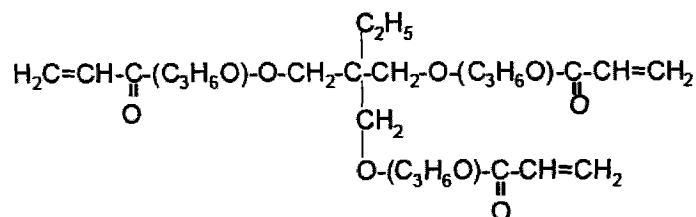
氧基化三羟甲基丙烯酸酯、丁氧基化三羟甲基丙烯酸酯、甲氧基化三羟甲基甲基丙烯酸酯、乙氧基化三羟甲基甲基丙烯酸酯、丙氧基化三羟甲基甲基丙烯酸酯、丁氧基化三羟甲基甲基丙烯酸酯、甲氧基化三羟甲基丙烷丙烯酸酯、乙氧基化三羟甲基丙烷丙烯酸酯、丙氧基化三羟甲基丙烷丙烯酸酯、丁氧基化三羟甲基丙烷丙烯酸酯、甲氧基化甘油三丙烯酸酯、乙氧基化甘油三丙烯酸酯、丙氧基化甘油三丙烯酸酯、丁氧基化甘油三丙烯酸酯、甲氧基化双酚甲基丙烯酸酯、乙氧基化双酚甲基丙烯酸酯、丙氧基化双酚甲基丙烯酸酯、丁氧基化双酚甲基丙烯酸酯、聚亚甲基乙二醇二甲基丙烯酸酯、聚乙二醇二甲基丙烯酸酯、聚丙二醇二甲基丙烯酸酯、聚丁二醇二甲基丙烯酸酯、甲氧基聚乙二醇一甲基丙烯酸酯、乙氧基聚乙二醇一甲基丙烯酸酯、丙氧基聚乙二醇一甲基丙烯酸酯和丁氧基聚乙二醇一甲基丙烯酸酯。

[0025] 虽然对其中烷氧基的含量没有特定的限制,但是每个化合物优选引入平均 3 至 45 个烷氧基。同样地,其中聚亚烷基二醇的含量不受特定的限制,但是每个化合物包含平均 200 至 600 个亚烷基重复单元。

[0026] 能够使用例如乙氧基化 (15) 三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、丙氧基化 (3) 三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、丙氧基化 (5) 甘油三丙烯酸酯、乙氧基化 (9) 三羟甲基丙烷丙烯酸酯、乙氧基化 (3) 三羟甲基丙烯酸酯、聚乙二醇 (600) 二甲基丙烯酸酯、乙氧基化 (30) 双酚二甲基丙烯酸酯、甲氧基聚乙二醇 (350) 一甲基丙烯酸酯等。上述化合物括号中的数字表示每分子中存在的烷氧基数或存在的亚烷基重复单元数。

[0027] 下文给出丙氧基化 (3) 三羟甲基丙烷三丙烯酸酯的结构式以供参考。

[0028]



[0029] 一般的单体也可与低 T_g 单体组合使用。对能够使用的单体没有特定的限制。

[0030] 能够与低 T_g 单体组合使用的适宜单体包括 (甲基) 丙烯酸叔丁酯、二 (甲基) 丙烯酸 1,5- 戊二醇酯、(甲基) 丙烯酸 N, N- 二甲基氨基乙酯、二 (甲基) 丙烯酸乙二醇酯、二 (甲基) 丙烯酸 1,4- 丁二醇酯、二 (甲基) 丙烯酸二甘醇酯、二 (甲基) 丙烯酸己二醇酯、二 (甲基) 丙烯酸 1,3- 丙二醇酯、二 (甲基) 丙烯酸癸二醇酯、二 (甲基) 丙烯酸 1,4- 环己二醇酯、2,2- 二羟甲基丙烷二 (甲基) 丙烯酸酯、二 (甲基) 丙烯酸甘油酯、二 (甲基) 丙烯酸三丙二醇酯、三 (甲基) 丙烯酸甘油酯、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、四 (甲基) 丙烯酸季戊四醇酯、二丙烯酸三甘醇酯、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) 丙烯酰氧基乙基] 醚、1,4- 丁二醇二 - (3- 甲基丙烯酰氧基 -2- 羟丙基] 醚、二甲基丙烯酸三甘醇酯、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、二 (甲基) 丙烯酸丁二醇酯、三 (甲基) 丙烯酸 1,2,4- 丁二醇酯、二 (甲基) 丙烯酸 2,2,4- 三甲基 -1,3- 戊二醇酯、1- 苯乙烯 -1,2- 二甲基丙烯酸酯、富马酸二烯丙酯、苯乙烯、二甲基丙烯酸 1,4- 苯二醇酯、1,4- 二异丙烯基苯、1,3,5- 三异丙烯基

苯、单羟基聚己内酯-丙烯酸酯、聚二丙烯酸乙二醇酯,和聚二甲基丙烯酸乙二醇酯。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。

[0031] 可光聚合单体的含量优选为 2 至 20 重量%。

[0032] (B) 光聚合反应引发剂

[0033] 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。适宜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-5,12-二酮和 1,2,3,4-四氢苯并[a]蒽-7,12-二酮。

[0034] 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。

[0035] 光引发剂含量基于所述浆料的总量优选为 0.02 至 16 重量%。

[0036] (C) 玻璃粉(玻璃料)

[0037] 本发明中玻璃粉用作粘合剂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。

[0038] 玻璃粉的软化点通常为 325 至 700℃,优选为 350 至 650℃,并且更优选为 375 至 600℃。如果在低于 325℃的温度下发生熔融,则有机物质将趋于被包覆,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℃的软化点将减弱浆料的粘附性,并且可能损坏 PDP 玻璃基板。

[0039] 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。考虑到降低对环境的污染,优选使用不含铅的玻璃粉。

[0040] 玻璃粉可以通过本领域熟知的方法来制备。例如,通过混合和熔融诸如氧化物、氢氧化物、碳酸盐等原材料,通过骤冷制备成碎玻璃,然后机械粉碎(湿研磨或干研磨),从而制备成玻璃组分。然后,如果需要,对所需粒度进行分级。

[0041] 玻璃粉的比表面积优选不超过 10m²/g。优选至少 90 重量%的玻璃粉具备 0.4 至 10 μm 的粒径。

[0042] 玻璃粉的含量取决于浆料的应用。就绝缘目的而言,通常包含玻璃粉作为主要组分,具体地讲,其含量基于所述浆料的总量为 15 至 40 重量%。就导电目的如电极而言,玻璃粉的含量低,具体地讲,其含量基于所述浆料的总量为 0.5 至 4 重量%。

[0043] (D) 有机粘合剂

[0044] 使用有机粘合剂,以使组分如导电粉末、玻璃粉和添加剂能够分散于浆料中。有机粘合剂将被烧尽。

[0045] 当使用本发明的浆料制备感光浆料时,在选择有机粘合剂时应优选考虑到在水性体系中的显影。优选的是具有高分辨率的有机粘合剂。

[0046] 有机粘合剂的实例包括由以下物质制备的共聚物或共聚体:(1) 包含 C₁-C₁₀ 的丙烯酸烷基酯、C₁-C₁₀ 的烷基甲基丙烯酸酯、苯乙烯、取代的苯乙烯、或它们的组合的非酸性共

聚单体；以及 (2) 包含含有乙烯基类不饱和羧酸的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。按聚合物的重量计，酸性共聚单体含量优选为聚合物重量的 15 至 30 重量%。

[0047] 由于碱性水溶液的缘故，酸性共聚单体的量更少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。

[0048] 合适的酸性共聚单体包括：(1) 烯键式不饱和一元羧酸，诸如丙烯酸、甲基丙烯酸或丁烯酸；(2) 烯键式不饱和二元羧酸，诸如富马酸、衣康酸、柠康酸、乙烯琥珀酸和马来酸；(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，异丁烯酸类聚合物比丙烯酸类聚合物更理想。

[0049] 如果非酸性共聚单体为上述的丙烯酸烷基酯或甲基丙烯酸烷基酯，则非酸性共聚单体优选为聚合物重量的 70 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。

[0050] 有机粘合剂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。

[0051] 对有机粘合剂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。

[0052] 有机粘合剂的含量基于所述浆料的总量优选为 5 至 25 重量%。

[0053] (E) 有机溶剂

[0054] 使用有机溶剂的主要目的是使浆料中包含的固体分散体能够易于施用到基板上。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赋予分散体良好的应用特性。

[0055] 有机溶剂可以是单组分溶剂或不同有机溶剂的混合物。所选择的有机溶剂优选的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是对浆料中的其它成分呈惰性的。该有机溶剂优选地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，溶剂便会从分散体中挥发。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浆料在常温下会迅速干燥。

[0056] 常压下有机溶剂的沸点优选不超过 300°C，更优选不超过 250°C。

[0057] 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，或者它们的混合物；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；以及酯醇-12(2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇单异丁酸酯)。

[0058] 有机溶剂的含量基于所述浆料的总量优选为 10 至 40 重量%。

[0059] (F) 导电粉末

[0060] 任选加入导电粉末以提供导电性。导电粉末向由本发明的浆料形成的图案提供导

电性。所述导电颗粒可散射照射光,造成在非预期区域中进行聚合反应。因此,当感光浆料包含导电颗粒时,本发明是尤其有效的。

[0061] 此类导电金属包括但不限于,金、银、铂、钯、铜、铝、镍、或它们的合金。所述合金包括但不限于银-钯合金、银-铂合金、银-铂-钯合金、铂-钯合金。就成本和效果而言,所述合金优选为银-钯合金、银-铂-钯合金或铂-钯合金,并且更优选为银-钯合金。也可使用核/壳型粉末。核/壳粉末的实例包括涂覆有银或金的铜、镍、铝和钨。优选的金属粉末选自金、银、钯、铂、铜以及它们的组合物。最优选的金属粉末为银。银通常易于获得并且价格便宜。银的烧结温度比其他金属(例如金)相对较低。此外,在含氧气氛(例如空气条件)下烧结银金属是可能的。

[0062] 包括球状粉末和薄片(棒状、锥状和板状)在内的几乎任何形状的金属粉末均可用于本发明中。优选的形状为球形,因为球形粉末相对于其他形状具备更好的填充率和紫外渗透性。

[0063] 导电粉具有从 0.1 至 10.0 的平均粒径(PSD D50)。当平均粒径(PSD D50)大于 10.0 微米时,图案中的缺陷数趋于增加。当平均粒径(PSD D50)小于 0.1 微米时,浆料的分散体和曝光灵敏度趋于微弱。本文中,平均粒径(PSD D50)表示当测量粒度分布时,与颗粒数目累积值的 50%相对应的粒径。可采用市售的测量仪器(如 Microtrac 生产的 X100)测量颗粒的粒度分布情况。

[0064] 导电粉末的含量取决于浆料的应用。就绝缘目的而言,导电粉末的含量通常为零。就导电目的如电极而言,通常包含导电粉末作为主要组分,以基于所述浆料总量的重量百分比为准。

[0065] (G) 附加组分

[0066] 所述浆料还可包含熟知的附加组分,如着色剂、分散剂、稳定剂、增塑剂、剥色剂、消泡剂和润湿剂。

[0067] 本发明的第二实施方案涉及形成图案的方法,所述方法包括以下步骤:施加包含可聚合单体和光聚合反应引发剂的感光浆料,所述可聚合单体的玻璃化转变温度为 -10°C 或更低;将所施加的浆料曝光,其引发所述可聚合单体的聚合反应;将曝过光的浆料显影,从而形成图案;并且将所述图案烧结。

[0068] 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。

[0069] 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、形成于玻璃基板 5 上的透明电极 1、形成于透明电极 1 上的黑色汇流电极 10 和形成于黑色汇流电极 10 上的白色电极 7。电介质涂层(透明面釉层)(TOG)8 和 MgO 涂层 11 一般形成于白色电极 7 上。本发明的导电浆料可用于制备白色电极 7。

[0070] 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 的两个侧面上彼此相对放置。本发明的绝缘浆料可用于制备空腔壁 4。

[0071] 以下述方式形成黑色汇流电极 10 和白色电极 7。首先,将感光黑色浆料施加在基

板表面上并且干燥。接着,将感光白色浆料施加在黑色浆料的表面上。将光照射在预定图案内的浆料上,所述光引发了包含于黑色浆料和白色浆料中的可聚合单体的聚合反应。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。使图案在碱性水溶液中显影,然后通过高温烧结除去有机部分,而无机物被烧结,从而形成导电性黑色汇流电极 10 和白色电极 7。于透明电极 1 表面上看,电极组合件为黑色,当放置在前面玻璃基板上时,抑制了外界光反射。

[0072] 下文详述用于制备 PDP 前面板上的汇流电极的方法。

[0073] 如图 2 所示,形成第一电极的方法包括一系列制程(图 2A 至 2E)。

[0074] 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。

[0075] 然后使用用于黑色汇流电极的本发明的感光导电浆料来施加电极浆料层 10,接着使黑色电极浆料层 10 在氮气或空气中干燥(图 2A)。

[0076] 接着将用于形成白色电极的本发明的感光导电浆料施加在黑色电极浆料层 10 上。然后使所述白色电极浆料层 7 在氮气或空气中干燥(图 2B)。所述白色电极浆料包含如前所述的指定的低 T_g 单体。

[0077] 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)。

[0078] 本发明尤其可用于形成精细图案。具体地讲,本发明有效地形成其中最短图案间隔不超过 $100\ \mu\text{m}$ 的图案,并且对形成其中最短图案间隔不超过 $80\ \mu\text{m}$ 的图案特别有效。

[0079] 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碱性水溶液中显影。在该过程中,除去尚未曝光的层 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。

[0080] 将已形成的材料在 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。还优选在较低的温度下烧结,因为在较高温度下烧结,趋于导致通常用作电极导电组分的银的扩散更大。

[0081] 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,用介电层 8 然后用 MgO 层 11 来涂覆前玻璃基板组件。然后将前面板玻璃基板 5 和后面板玻璃基板 6 结合在一起。

[0082] 本发明的导电浆料还可用于形成 PDP 中的黑色条纹。为了简化生产过程,提出了用相同浆料来形成黑色条带和黑色汇流电极的尝试(如日本未经审查的专利申请 2004-063247),并且本发明的导电浆料用于此类过程中。

实施例

[0083] 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。

[0084] (实施例)

[0085] 1. 制备感光导电浆料

[0086] 将作为有机溶剂的成膜助剂(2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇单异丁酸酯)和作为有机粘合剂的分子量为6,000至7,000的丙烯酸类聚合物粘合剂混合,然后将混合物边搅拌边加热至100℃。加热混合物并搅拌至所有有机粘合剂溶解。将所得溶液冷却至75℃。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℃下搅拌混合物,直至所有固体溶解。溶液经20微米过滤器过滤,然后冷却。

[0087] 使由乙氧基化(15)三羟甲基丙烷乙氧基三丙烯酸酯和聚二甲基丙烯酸乙二醇酯组成的可光致固化单体,以及作为其它有机组分的丁基化羟基甲苯(2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚,BHT)、丙二酸和得自BYK的BYK085,在黄光照射下的混合槽中与上述有机组分混合,以制得浆料。将玻璃料和球形银粉导电颗粒作为无机材料加入到有机组分混合物中。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20mm过滤器过滤所得浆料。此时,用上述酯醇-12溶剂来调整浆料的粘度,以达到印刷用的理想粘度。用于制备浆料的组分和其中组分共混量示于表1中。

[0088] [表1]

[0089]

组分		含量
有机溶剂	醇酯-12	13.7wt%
有机粘合剂	丙烯酸类聚合物	7.00wt%
光聚合引发剂	EDAB	0.35wt%
	DETX	0.35wt%
	Irgacure 907	0.7wt%
稳定剂	TAOBN	0.10wt%
可光致聚合的单体	乙氧基化(15)三羟甲基丙烷三丙烯酸酯	3.00wt%
	聚二甲基丙烯酸乙二醇酯	2.00wt%
添加剂	BHT	0.20wt%
	丙二酸	0.50wt%
	BYK085	0.10wt%
玻璃料		2.0wt%
导电粉末	银粉	70.0wt%
总计		100wt%

[0090] 2. 电极的制备

[0091] 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。

[0092] 2-1:电极的形成

[0093] 将浆料施加于已形成透明电极(薄膜ITO)的玻璃基板上。采用使用350目筛网的丝网印刷。然后在热风循环炉中,将浆料在100℃下干燥8分钟,以形成具有6.5至7.0μm

干膜厚度的电极。

[0094] 2-2:紫外线图案曝光

[0095] 通过使用准直紫外线辐射源的光掩膜,将所述层曝光(照度:18至20mW/cm²;曝光:200mj/cm²)。

[0096] 2-3:显影

[0097] 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。

[0098] (其它实施例和对照实施例)

[0099] 以与上述实施例相同的方式制得浆料并且形成图案,不同的是所用单体已经变化,如表2中所示。

[0100] (评定)

[0101] 以下列方式评定单体T_g、图案残留物和形成图案后的透明度。结果列于表2中。

[0102] 单体T_g的测定:

[0103] 使用由Shimadzu制造的热差分析仪DSC6220,在温度自-100℃以10℃/min速率升至200℃期间,来测定玻璃化转变点。

[0104] 残留物

[0105] 使用Olympus BX51,放大100倍来观察经显影的银层80μm线和空间部分,以研究残留物的状态。

[0106] 透明度

[0107] 机械测定显影后从玻璃基板背面观察的透明度。使用得自Nippon Denshoku Kogyo的装置测定透明度。

[0108] [表2]

[0109]

单体	T _g /℃	残留物	透明度%
乙氧基化(30)双酚A二甲基丙烯酸酯	-40	无	66.5
乙氧基化(15)三羟甲基丙烷三丙烯酸酯	-32	无	66.4
丙氧基化(3)三羟甲基丙烷三丙烯酸酯	-15	无	66.8
乙氧基化(6)三羟甲基丙烷三丙烯酸酯	-8	残留物	64.5
乙氧基化(20)三羟甲基丙烷三丙烯酸酯	38	残留物	63.9
二丙烯酸双丙二醇酯	103	残留物	63.0

[0110] 如表2中所示,当单体的玻璃化转变点较低时,透明度增加,并且显影后无残留物。

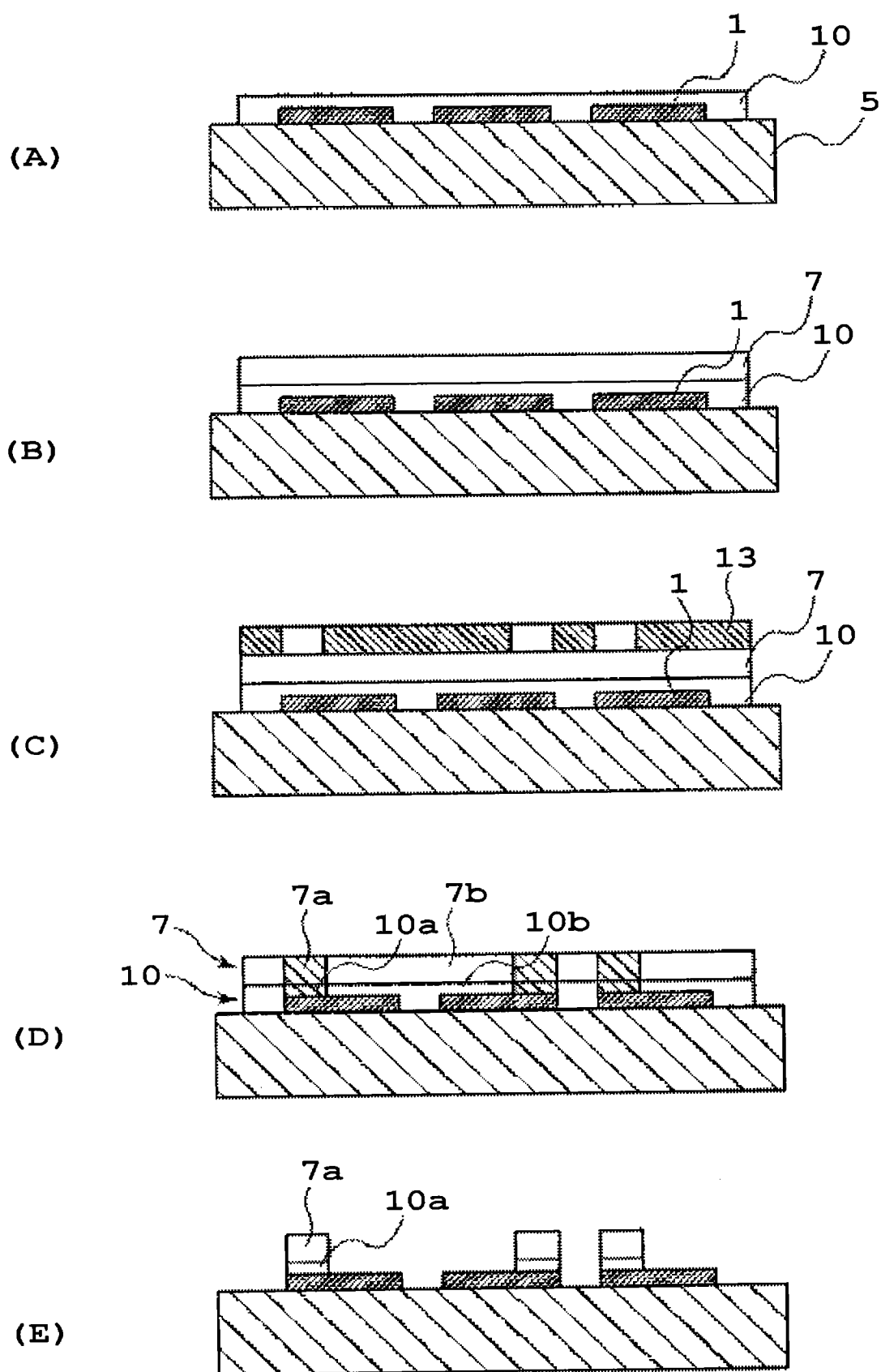


图 2