



## (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102046677 A

(43) 申请公布日 2011. 05. 04

(21) 申请号 200980120193. 1

G03F 7/004 (2006. 01)

(22) 申请日 2009. 05. 29

(30) 优先权数据

61/057, 343 2008. 05. 30 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010. 11. 26

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2009/045590 2009. 05. 29

(87) PCT申请的公布数据

W02009/146400 EN 2009. 12. 03

(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 黑木正胜

(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.

G08F 230/02 (2006. 01)

G08K 3/10 (2006. 01)

权利要求书 2 页 说明书 12 页 附图 4 页

(54) 发明名称

光敏浆料和烧结层

(57) 摘要

本发明公开了一种光敏浆料,所述光敏浆料包含玻璃料;有机粘合剂;可聚合单体;光聚合引发剂;以及有机溶剂,其中所述可聚合单体的至少一部分在所述结构内含有磷原子。

1. 光敏浆料,所述光敏浆料包含玻璃料;有机粘合剂;可聚合的单体;光聚合引发剂;以及有机溶剂,其中所述可聚合单体的至少一部分在结构内含有磷原子。

2. 根据权利要求1的光敏浆料,所述光敏浆料还包含导电粉。

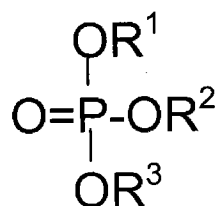
3. 根据权利要求2的光敏浆料,其中按所述光敏浆料的总重量计,所述导电粉的含量为50-75重量%,所述玻璃料的含量为0.5-10重量%,所述有机粘合剂的含量为5-25重量%,所述可聚合单体的含量为1-15重量%,所述光聚合引发剂的含量为3-15重量%,并且所述有机溶剂的含量为5-15重量%。

4. 根据权利要求1的光敏浆料,所述光敏浆料还包含黑色颜料,以及任选的导电粉。

5. 根据权利要求4的光敏浆料,其中按所述光敏浆料的总重量计,所述导电粉的含量为0-1.5重量%,所述黑色颜料的含量为5-20重量%,所述玻璃料的含量为15-40重量%,所述有机粘合剂的含量为5-20重量%,所述可聚合单体的含量为3-12重量%,所述光聚合引发剂的含量为5-15重量%,并且所述有机溶剂的含量为10-25重量%。

6. 根据权利要求1的光敏浆料,其中所述光敏浆料为绝缘浆料,并且按所述光敏浆料的总重量计,所述玻璃料的含量为20-80重量%,所述有机粘合剂的含量为5-20重量%,所述可聚合单体的含量为3-12重量%,所述光聚合引发剂的含量为0.1-10重量%,并且所述有机溶剂的含量为5-20重量%。

7. 根据权利要求1的光敏浆料,其中所述可聚合单体具有下式:



其中 $-\text{R}^1$ 、 $-\text{R}^2$ 、 $-\text{R}^3$ 独立地为 $-\text{H}$ 、烷基或者具有烯键式不饱和双键的交联基团,并且 $-\text{R}^1$ 、 $-\text{R}^2$ 和 $-\text{R}^3$ 中的至少一者具有烯键式不饱和双键。

8. 根据权利要求1的光敏浆料,其中所述可聚合单体选自由下列组成的组:单-2-(甲基)丙烯酰氧乙基磷酸酯、双-2-(甲基)丙烯酰氧乙基磷酸酯、三-2-(甲基)丙烯酰氧乙基磷酸酯、单-2-(甲基)丙烯酰氧丙基磷酸酯、双-2-(甲基)丙烯酰氧丙基磷酸酯、三-2-(甲基)丙烯酰氧丙基磷酸酯、单-(甲基)丙烯酰聚(氧乙基)磷酸酯、双-(甲基)丙烯酰聚(氧乙基)磷酸酯、三-2-(甲基)丙烯酰聚(氧乙基)磷酸酯、单-(甲基)丙烯酰聚(氧丙基)磷酸酯、双-(甲基)丙烯酰聚(氧丙基)磷酸酯、以及三-(甲基)丙烯酰聚(氧丙基)磷酸酯。

9. 根据权利要求1的光敏浆料,其中按所述可聚合单体的总重量计,1-10重量%的所述可聚合单体在所述结构内含有磷原子。

10. 一种制造电气装置的图案的方法,所述方法包括下列步骤:

涂覆光敏浆料,所述光敏浆料包含玻璃料;有机粘合剂;可聚合单体;光聚合引发剂;以及有机溶剂,其中所述可聚合单体的至少一部分在所述结构内含有磷原子;

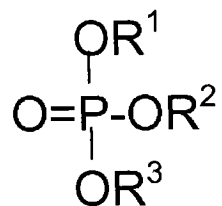
干燥所述涂覆过的浆料;

曝光所述涂覆过的浆料以选择性地进行所述聚合;

显影所述涂覆过的浆料以形成图案;以及

烧结所得的图案。

11. 根据权利要求 10 制造电气装置的图案的方法,其中所述可聚合单体具有下式:



其中  $-\text{R}^1$ 、 $-\text{R}^2$ 、 $-\text{R}^3$  独立地为  $-\text{H}$ 、烷基或者具有烯键式不饱和双键的交联基团,并且  $-\text{R}^1$ 、 $-\text{R}^2$  和  $-\text{R}^3$  中的至少一者具有烯键式不饱和双键。

12. 根据权利要求 10 制造电气装置的图案的方法,其中所述可聚合单体选自由下列组成的组:单-2-(甲基)丙烯酰氧乙基磷酸酯、双-2-(甲基)丙烯酰氧乙基磷酸酯、三-2-(甲基)丙烯酰氧乙基磷酸酯、单-2-(甲基)丙烯酰氧丙基磷酸酯、双-2-(甲基)丙烯酰氧丙基磷酸酯、三-2-(甲基)丙烯酰氧丙基磷酸酯、单-(甲基)丙烯酰聚(氧乙基)磷酸酯、双-(甲基)丙烯酰聚(氧乙基)磷酸酯、三-2-(甲基)丙烯酰聚(氧乙基)磷酸酯、单-(甲基)丙烯酰聚(氧丙基)磷酸酯、双-(甲基)丙烯酰聚(氧丙基)磷酸酯、以及三-(甲基)丙烯酰聚(氧丙基)磷酸酯。

## 光敏浆料和烧结层

### 背景技术

### 发明领域

[0001] 本发明涉及光敏浆料,更具体地讲涉及包含在光敏浆料中的单体组分的改进。

### [0002] 相关领域描述

[0003] 浆料广泛用于形成导电图案,例如电极或电阻图案。浆料包含对形成的图案赋予功能的功能组分,以及对浆料自身赋予优异性能的其他组分。例如,用于电极的导电浆料包含导电粉、玻璃料、有机粘合剂、有机溶剂以及添加剂(例如稳定剂)。导电粉将导电性赋予形成的电极。玻璃料作为基料使导电粉保持在烧结电极中。有机粘合剂作为基料使每种组分分散在浆料中。

[0004] 随着电子材料的发展,对精细图案的要求也在增加。为了满足此要求,开发了光敏浆料。光敏浆料包含单体和作为浆料组分的光聚合引发剂,聚合作用发生在光辐射区域(负片型光敏浆料)。在随后的显影工艺之后,此区域仍然为图案。与丝网印刷相比,使用光敏浆料可形成更精细的图案。

[0005] 然而,在光敏浆料形成图案的过程中,底切作为严峻的问题已经显现。底切是指在显影过程中图案在某种程度上受到向内的侵蚀,底部图案的宽度变窄。底切通常见于由带无机颜料的光敏浆料所形成的图案,因为辐射光被强烈吸收或反射到浆料层内。当图案宽度很大时,底切的效果相对较小并且可以忽略不计。然而,当图案宽度很小时,底切就会对图案的性能产生影响。例如,如果底切的量为 10 微米,100 微米的图案宽度通过显影会减少至 90 微米。在同样的前提下,30 微米的图案宽度会减少至 20 微米。如果图案为导电层,如此巨大的图案宽度变化意味着在导电图案和邻近基板之间的接触区域变小了,进而导致电阻的增加。此外,由底切造成的图案和基板之间的接触区域变小会降低粘合度,进而导致电子产品的缺陷。

[0006] 另外,等离子显示屏(PDP)的前面板通常具备带有两层结构的汇流电极,其中白色电极和黑色电极在此处分层布置以提高面板的对比度。从 PDP 观察者的方向看,典型的结构为前面玻璃/透明电极/黑色电极/白色电极。如果在这个结构中黑色电极的底切很大,则白色电极的一部分可被观察者看到,导致对比度降低。

[0007] 和用于光敏浆料的常规单体一样,烯键式不饱和单体(例如己二醇三丙烯酸酯和乙二醇二丙烯酸酯)已得到广泛的应用。(参见 US6790596、US6749994、US6132937 和 US6197480)。需要提供显影过程中底切更少的光敏浆料。

### [0008] 发明概述

[0009] 本发明通过采用含磷单体作为光敏浆料的单体预防底切。

[0010] 具体地讲,本发明的一个方面为光敏浆料,所述光敏浆料包含:玻璃料;有机粘合剂;可聚合的单体;光聚合引发剂;以及有机溶剂,其中可聚合单体的至少一部分在结构内含有磷原子。

[0011] 本发明的另一个方面为制造电气装置的图案的方法,所述方法包括以下步骤:涂

覆光敏浆料,所述光敏浆料包含玻璃料、有机粘合剂、可聚合的单体、光聚合引发剂、以及有机溶剂,其中可聚合单体的至少一部分在结构内含有磷原子;烘干涂覆的浆料;暴露涂覆浆料以选择性地聚合反应;对涂覆的浆料进行显影以形成图案;以及烧结所得的图案。

[0012] 附图简述

[0013] 图 1 为示意性地示出 AC 等离子显示屏装置的透视展开图;

[0014] 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)曝光给定图案的阶段,(D)显影阶段,以及(E)烧结阶段;以及

[0015] 图 3 为曲线图,其示出了磷单体含量和底切量之间的关系。

[0016] 图 4 为曲线图,其示出了含磷单体的含量与剥离缺陷的量之间的关系。

[0017] 发明详述

[0018] 本发明涉及改进的光敏浆料。本发明的光敏浆料可为导电的或绝缘的并且可用于导电或绝缘目的。导电浆料可用于形成精密的电极图案、精密的导电图案或其他此类图案的用途。绝缘浆料用于形成精密的电阻图案、精密的绝缘图案、电介质图案等。

[0019] 光敏浆料的组分取决于浆料的应用。用于电极的导电浆料通常包含作为主要组分的导电组分例如银粉。比较而言,绝缘浆料通常包含作为主要组分的玻璃料。下文示出了每种应用中组分的典型含量。

[0020] 以下列出了光敏导电浆料中每种组分的优选含量。含有以下含量的每种组分的光敏浆料可用于形成电器(例如 PDP)中的电极图案。

[0021] 按光敏浆料的总重量计,导电粉的含量优选为 50-75 重量%,更优选为 60-75 重量%。按光敏浆料的总重量计,玻璃料的含量优选为 0.5-10 重量%,更优选为 0.5-3 重量%。按光敏浆料的总重量计,有机粘合剂的含量优选为 5-25 重量%,更优选为 10-15 重量%。按光敏浆料的总重量计,可聚合单体的含量优选为 1-15 重量%,更优选为 2-10 重量%。按光敏浆料的总重量计,光聚合引发剂的含量优选为 1-15 重量%,更优选为 2-8 重量%。按光敏浆料的总重量计,有机溶剂的含量优选为 5-15 重量%,更优选为 7-10 重量%。

[0022] 以下示出了为形成更佳的对比度、用于 PDP 黑色电极的浆料中每种组分的优选含量。

[0023] 按光敏浆料的总重量计,黑色颜料的含量优选为 5-20 重量%,更优选为 8-15 重量%。按光敏浆料的总重量计,玻璃料的含量优选为 15-40 重量%,更优选为 25-35 重量%。按光敏浆料的总重量计,有机粘合剂的含量优选为 5-20 重量%,更优选为 10-15 重量%。按光敏浆料的总重量计,可聚合单体的含量优选为 3-12 重量%,更优选为 5-10 重量%。按光敏浆料的总重量计,光聚合引发剂的含量优选为 1-15 重量%,更优选为 5-10 重量%。按光敏浆料的总重量计,有机溶剂的含量优选为 10-25 重量%,更优选为 15-22 重量%。

[0024] 黑色汇流电极中导电粉的含量取决于黑色颜料的导电性和目的。例如,如果具有一定程度导电性的黑色颜料(例如氧化钪或钪烧绿石)用于形成 PDP 的黑色汇流电极,增加的导电粉的含量可为零。考虑到上述背景,用于黑色汇流电极的浆料中的优选含量如下。

[0025] 按光敏浆料的总重量计,导电粉的含量优选为 0-1.5 重量%,更优选为 0.05-0.5 重量%。

[0026] 以下列出了光敏导电浆料中每种组分的优选含量。含有以下含量的每种组分的光敏浆料可用于形成电器（例如 PDP）中的电极图案。

[0027] 按光敏浆料的总重量计，玻璃料的含量优选为 20-80 重量%，更优选为 40-70 重量%。按光敏浆料的总重量计，有机粘合剂的含量优选为 5-20 重量%，更优选为 7-15 重量%。按光敏浆料的总重量计，可聚合单体的含量优选为 3-12 重量%，更优选为 5-10 重量%。按光敏浆料的总重量计，光聚合引发剂的含量优选为 0.1-10 重量%，更优选为 0.2-5 重量%。按光敏浆料的总重量计，有机溶剂的含量优选为 5-20 重量%，更优选为 7-15 重量%。

[0028] 本发明的导电组合物的组分将首先按顺序描述。然而，根据浆料的用途，浆料包含下列组分中必要量的必要组分。本发明的浆料不一定包含下列所有组分。例如，绝缘浆料中通常不包含导电粉。

#### [0029] (A) 导电粉

[0030] 导电金属粉将导电性赋予由本发明浆料所形成的图案。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。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。可采用核/壳型粉末。核/壳型粉末的实例包括涂有银或金的铜、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。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。

[0031] 几乎任何形状的金属粉末，包括球状粉末和薄片（棒、锥和板），都可用于本发明的组合物。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充装系数和紫外渗透性。

[0032] 导电粉具备从 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。

[0033] 导电粉具备从 0.3 至  $2\text{m}^2/\text{g}$  的比表面积。在上述范围内，燃烧过的膜图案的直线路径趋于优异，并且浆料的分散体和曝光灵敏度也趋于优异。

#### [0034] (B) 玻璃粉（玻璃料）

[0035] 玻璃粉用作已形成图案中组分的基料。对本发明所用的玻璃粉并没有具体的限制。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  $650^\circ\text{C}$ ，并且更优选为  $375^\circ\text{C}$  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。在另一方面，超过  $700^\circ\text{C}$  的软化点将会减弱浆料的粘附性并且会损害玻璃基板。

[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。考虑到降低对环境的污染，优选使用不含铅的玻璃粉。

[0038] 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。

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

#### [0040] (C) 有机粘合剂

[0041] 使用有机粘合剂来使诸如导电粉、玻璃粉以及黑色颜料等组分分散到组合物中。在高温下的烧结过程中有机粘合剂被烧尽。

[0042] 如果本发明的组合物用于生产感光组合物,则在选择有机粘合剂时应优选考虑到在水性体系中的显影。优选具有高分辨率的有机粘合剂。

[0043] 有机粘合剂的实例包括由以下物质制备的共聚物:(1) 包含  $\text{C}_1\text{-C}_{10}$  烷基的丙烯酸酯、 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$  烷基的甲基丙烯酸酯、苯乙烯、取代的苯乙烯、或它们的组合物的非酸性共聚单体;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。如果浆料中存在酸性共聚单体,则酸性官能团允许在诸如 0.8% 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 15-30 重量%。

[0044] 由于碱性水溶液的缘故,较少量的酸性共聚单体可能会使所用浆料的显影变得复杂,而过多的酸性共聚单体可能会降低浆料在显影条件下的稳定性,从而导致在形成图像的区域中仅部分地显影。

[0045] 合适的酸共聚单体包括:(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) 上述(1)和(2)的半酯;以及(4) 上述(1)和(2)的酸酐。可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为理想。

[0046] 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 70-75 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。 $\alpha$ -甲基苯乙烯为优选的取代的苯乙烯。

[0047] 有机粘合剂可使用聚合物领域所熟知的技术来制备。例如,可在具有相对低沸点( $75^\circ\text{C}$  至  $150^\circ\text{C}$ ) 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。

[0048] 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。

[0049] 如果通过丝网印刷来施用本发明的导电组合物,则有机粘合剂的  $T_g$  (玻璃化转变温度) 优选高于  $40^\circ\text{C}$ 。当丝网印刷之后浆料被干燥时, $T_g$  低于上述温度的基料通常生成高粘合力的浆料。更低的  $T_g$  可用于通过除丝网印刷之外的方法来施用的材料。

#### [0050] (D) 有机溶剂

[0051] 使用有机溶剂的主要目的是可使该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。

[0052] 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。所选择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。

[0053] 常压下有有机溶剂的沸点优选不超过 300℃,更优选不超过 250℃。

[0054] 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)。

#### [0055] (E) 黑色颜料

[0056] 使用黑色颜料以确保形成的图案为黑色。例如, PDP 汇流电极的黑色层所用的浆料含有黑色颜料以提高显示的对比度。

[0057] 本发明中的黑色颜料并无具体限制。实例包括 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、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(例如 La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>CoO<sub>3</sub>)、钴锰氧化物、以及氧化钒(例如 V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、V<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)。考虑到对环境、材料成本、黑度、以及形成图案的电特性的影响,优选的是 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(四氧化三钴)。可使用两种或更多种类型。

#### [0058] (F) 光聚合引发剂

[0059] 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。理想光引发剂更具体的实例包括:EDAB(4-二甲基氨基-苯甲酸乙酯)、DETX(二乙基硫杂蒽酮)、2-甲基-(4-甲硫代-苯基)-2-吗啉基-1-丙酮、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-并四苯-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、7,8,9,10-四氢并四苯-5,12-二酮、以及 1,2,3,4-四氢苯并[a]蒽-7,12-二酮。

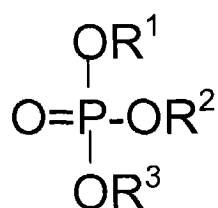
[0060] 其他可用化合物包括美国专利 2,850,445、2,875,047、3,074,974、3,097,097、3,145,104、3,427,161、3,479,185、3,549,367、以及 4,162,162 中提出的那些化合物。

#### [0061] (G) 可光聚合单体

[0062] 本发明包括结构内含有磷原子的单体。该单体可阻碍显影过程中出现的底切的量。对底切的阻碍给形成的图案带来多种有益效果。其中之一为电阻减小促使的电气装置低能耗。另一个有益效果为与图案芯片相关的缺陷率的降低。

[0063] 含磷单体优选具有下式结构。

[0064]



[0065] 其中 -R<sup>1</sup>、-R<sup>2</sup>、-R<sup>3</sup> 独立地为 -H、烷基、芳基或具有烯键式不饱和双键的交联基团,并且 -R<sup>1</sup>、-R<sup>2</sup> 和 -R<sup>3</sup> 中的至少一者具有烯键式不饱和双键。更具体地讲,交联基团由下式所



示： $-(R^4)_x-C(=O)-C(-R^5)=CH_2$ ，其中  $-R^4-$  为  $-CH_2CH_2O-$  或  $-C_3H_6O-$ ，其中  $x$  为 1 至 9 的整数，并且  $-R^5$  为  $-H$  或  $-CH_3$ 。

[0066] 含磷单体优选具有两个或三个可在聚合时作为连接子的基团。就底切阻碍而言，含磷单体优选具有三个可在聚合时作为连接子的基团。更具体地讲，在上述结构式中  $R^1$ 、 $R^2$  和  $R^3$  均不为氢，并且  $R^1$ 、 $R^2$  和  $R^3$  均具有烯键式不饱和双键。

[0067] 含磷单体包括但不限于单-2-(甲基)丙烯酰氧乙基磷酸酯、双-2-(甲基)丙烯酰氧乙基磷酸酯、三-2-(甲基)丙烯酰氧乙基磷酸酯、单-2-(甲基)丙烯酰氧丙基磷酸酯、双-2-(甲基)丙烯酰氧丙基磷酸酯、三-2-(甲基)丙烯酰氧丙基磷酸酯、单-(甲基)丙烯酰聚(氧乙基)磷酸酯、双-(甲基)丙烯酰聚(氧乙基)磷酸酯、三-2-(甲基)丙烯酰聚(氧乙基)磷酸酯、单-(甲基)丙烯酰聚(氧丙基)磷酸酯、双-(甲基)丙烯酰-聚(氧丙基)磷酸酯、三-(甲基)丙烯酰聚(氧丙基)磷酸酯。可在组合物中使用两种或更多种含磷单体。

[0068] 本发明的浆料可包含除含磷单体外的其他可聚合单体。例如，浆料中可包含烯键式不饱和单体。

[0069] 其他可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。

[0070] 理想的其他单体可单独使用，或与下列其他单体组合使用，这些单体包括：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、二甘醇二(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、丙三醇二(甲基)丙烯酸酯、三丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、丙酸醇三(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙基三(甲基)丙烯酸酯、美国专利 3,380,381 给出的化合物、美国专利 5,032,490 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、三甘醇二丙烯酸酯、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]乙醚、双酚 A 二-[2-(甲基)丙烯酰氧基乙基]乙醚、1,4-丁二醇二-(3-甲基丙烯酰氧基-2-羟丙基)乙醚、三甘醇二甲基丙烯酸酯、聚氧丙基三甲醇丙基三丙烯酸酯、三甲氧基丙基乙氧基三丙烯酸酯、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、己二烯富马酸酯、苯乙烯、1,4-苯二醇二甲基丙烯酸酯、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] 作为另外一种选择，也可使用上述单体的低聚物。本说明书中“单体”用于描述可聚合组分。然而，如果此类低聚物在本发明的浆料中使用，本文针对单体的描述可适用于此低聚物。

[0072] 如果在组合物中使用含磷单体和其他单体，按可聚合单体的总重量计，含磷单体的含量优选高于 1 重量%，更优选高于 1.5 重量%，还更优选高于 3 重量%，还更优选高于 5 重量%，并且最优选高于 6 重量%。含磷单体的含量越高，底切的量就越少。

[0073] 与此相反,当浆料中含有过量的含磷单体时,根据显影条件,形成的图案可从邻近的基板上移除。如果要改变苛刻的条件以适应于显影,优选调节含磷单体的含量。具体地讲,按可聚合单体的总重量计,含磷单体的含量优选低于 20 重量%,更优选低于 15 重量%,还更优选低于 10 重量%,还更优选低于 8 重量%,并且最优选低于 8 重量%。

[0074] (H) 附加组分

[0075] 浆料还可以包含熟知的附加组分,例如分散剂、稳定剂、增塑剂、反萃取剂、消泡剂、以及润湿剂。

[0076] 本发明的第二个方面涉及制造电气装置的图案的方法。本发明的范围不限于 PDP,但本发明将使用 AC PDP 制造过程作为实例并结合附图更详细地阐述第二个方面。

[0077] 不管最终产品如何,使用光敏浆料形成图案的过程基本上是类似的。即,此过程包括浆料的涂覆、干燥、暴露、显影和烧结。尽管不同的应用中最优化的条件不同,但是基本的程序是类似的,并且每种应用中的优选条件为熟知的。在下文描述中,PDP 汇流电极的制造过程用于解释目的,然而,很明显要根据基于常规知识的浆料类型来优化制造条件。

[0078] 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(透明釉面上层)(TOG)8 以及 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制成黑色汇流电极 10。

[0079] 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。

[0080] 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。

[0081] 下文详述用于制备 PDP 前面板上的汇流电极的方法。

[0082] 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)。

[0083] 根据本领域普通技术人员所熟知的常规方法,使用  $\text{SnO}_2$  或 ITO 在玻璃基板 5 上形成透明电极 1。通常使用  $\text{SnO}_2$  或 ITO 形成透明电极。可通过离子溅射法、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。

[0084] 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)。

[0085] 然后在黑色电极浆料层 10 上施加用于形成白色电极的光敏厚膜导体浆料 7。然后在氮气或空气中干燥白色电极浆料层 7(图 2B)。

[0086] 本发明的浆料可用作制作白色电极的浆料。白色电极浆料可以是熟知的或可商购获得的光敏厚膜导体浆料。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、有机粘合剂、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  $\mu\text{m}$  的粒径。玻璃粉组分、光引发剂组分、单体组分、有机粘合剂组分、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%。

[0087] 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）。

[0088] 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。

[0089] 将已形成的材料在 450 至 650 $^{\circ}\text{C}$  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，并且烧结可在约 600 $^{\circ}\text{C}$  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。

[0090] 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。

## 实施例

[0091] 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。

### [0092] (A) 含磷效果测试

#### [0093] 1. 有机组分的制备

[0094] 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 的丙烯酸类聚合物基料混合，然后将混合物边搅拌边加热至 100 $^{\circ}\text{C}$ 。加热混合物并搅拌至所有的有机粘合剂溶解。将所得溶液冷却至 75 $^{\circ}\text{C}$ 。加入 Chiba Specialty Chemicals 生产的 EDAB（4-二甲氨基-苯甲酸乙酯）、DETX（二乙基硫杂蒽酮）以及 MMPMP（2-甲基-[4-（甲硫代）-苯基]-2-吗啉基-1-丙酮）作为光聚合引发剂，并且加入 TAOBN（1,4,4-三甲基-2,3-二氮杂二环 [3.2.2]-壬-2-烯-N,N-二氧化物）作为稳定剂。在 75 $^{\circ}\text{C}$  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。

#### [0095] 2. 黑色电极浆料的制备

[0096] 含磷的酸单体（三-2-丙烯酰氧乙基磷酸酯或三-[丙烯酰三（氧乙基）]磷酸酯）和 BASF 生产的 Laromer<sup>®</sup> LR8967（含丙烯酸酯交联剂的环氧树脂）、以及 0.17 重量%的羟基甲苯丁酸酯和 0.42 重量%的丙二酸作为稳定剂，与 45 重量%的上述有机组分在

黄光照射下的混合槽内混合。12.67 重量%的氧化钴 ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) 作为黑色颜料,导电粉,以及 31.5 重量%的玻璃粉然后加入至有机组分混合物中。0.1 重量%的银钯合金 (Ferro 生产的 K8015-15:85%的银/15%的钯粉) 用作导电粉。表 2 和表 3 示出了含磷的酸单体和 Laromer<sup>®</sup> LR8967 的型号和量的变化。含磷单体的量 (重量%) 以加入的单体的总量为基数。

[0097] 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 20  $\mu\text{m}$  过滤器过滤所得浆料。此时,用成膜助剂 (有机组分) 调整浆料的粘度,以达到印刷用的理想粘度。

[0098] 表 1 示出了浆料中组分的量。

[0099] 表 1

[0100]

| 组分      | 化合物名称                       | 量                  |
|---------|-----------------------------|--------------------|
| 导电粉末    | 银-钯合金                       | 0.1 重量%            |
| 黑色颜料    | $\text{Co}_3\text{O}_4$     | 12.67 重量%          |
| 玻璃粉     | Si-Bi                       | 31.5 重量%           |
| 有机粘合剂   | 丙烯酸聚合物 (分子量: 6,000-7,000)   | 15.00 重量%          |
| 含磷可聚合单体 | 含磷的酸单体                      | 0 重量%-12 重量%       |
| 其他可聚合单体 | Laromer <sup>®</sup> LR8967 | 0.71 重量%-12.71 重量% |
| 光聚合引发剂  | EDAB<br>DETX<br>MMPMP       | 5.43 重量%           |
| 有机溶剂    | 成膜助剂                        | 22.00 重量%          |

[0101]

|     |                     |          |
|-----|---------------------|----------|
| 稳定剂 | TAOBN<br>BHT<br>丙二酸 | 0.59 重量% |
|-----|---------------------|----------|

[0102] 3. 白色电极浆料的制备

[0103] 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) 组成的可光致聚合单体以及 0.12 重量%的丁羟甲苯 (2,6-二-叔丁基-4-甲基苯酚, BHT)、0.11 重量%的丙二酸、以及 BYK 生产的 0.12 重量%的 BYK085 作为消泡剂与 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%的银粉末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  $\mu\text{m}$  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。

[0104] 4. 电极的制备

[0105] 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。

[0106] 4-1: 形成黑色汇流电极

[0107] 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。将浆料施加到已形成透明电极（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  $\mu\text{m}$  的干燥膜厚度的黑色汇流电极。

[0108] 4-2:形成白色电极

[0109] 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  $\mu\text{m}$ 。

[0110] 4-3:紫外线图案曝光

[0111] 使用平行的紫外线辐射源通过光掩膜照射双层结构（照度：18 至 20  $\text{mW}/\text{cm}^2$ ；曝光：200  $\text{mj}/\text{cm}^2$ ）。

[0112] 4-4:显影

[0113] 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 10-20psi 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。

[0114] 4-5:烧结

[0115] 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）。

[0116] 4-6:T0G 涂层

[0117] 然后，使用 150 目不锈钢筛网丝网印刷 T0G 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）。

[0118] 5. 评估

[0119] 5-1:底切

[0120] 显影后，使用 Olympus 生产的 BX51 确定底切。底切越宽，光敏浆料的性能越差。特别是，底切越宽，缺陷就越多。如表 2、表 3 以及图 3 和图 4 所示，使用含磷的酸单体可得到非常少的底切。含磷的酸单体提供优异的底切，并且得到满意的粘合性能。

[0121] 5-2:粘合性能

[0122] 显影后，玻璃基板和黑色电极之间的粘合度确定下来。基板和黑色电极之间的粘合度通过使用 Olympus 生产的 BX51 计算剥离线数量进行确定。采用比实际条件更苛刻的条件来评估粘合性能。

[0123] 剥离线数量越多，粘合性能就越差。如表 2、表 3 以及图 3 和图 4 中所示，使用含磷的酸单体得到非常少的剥离线。含磷的酸单体提供优异的玻璃基板和黑色电极之间的粘合，并且得到满意的粘合性能。通过实验可以判断，1.0 重量%至 10 重量%为改进区域。特别是，在 5 重量%处没有剥离线。

[0124] 表 2

[0125]

|                | 比较实施例 1        | 实施例 2          | 实施例 3          | 实施例 4          | 实施例 5          | 实施例 6          | 实施例 7          |
|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| 含磷的可聚合单体       | 三-2-丙烯酰氧基乙基磷酸酯 | 三-2-丙烯酰氧基乙基磷酸酯 | 三-2-丙烯酰氧基乙基磷酸酯 | 三-2-丙烯酰氧基乙基磷酸酯 | 三-2-丙烯酰氧基乙基磷酸酯 | 三-2-丙烯酰氧基乙基磷酸酯 | 三-2-丙烯酰氧基乙基磷酸酯 |
| 含磷可聚合单体的量(重量%) | 0              | 1              | 3              | 5              | 6              | 10             | 12             |
| 剥离线的数量         | 10             | 8              | 2              | 0              | 2              | 6              | 12             |
| 底切(微米)         | 20             | 18             | 5              | 3              | 0              | 0              | 0              |

[0126] 表 3

[0127]

|                | 比较实施例 8         | 实施例 9           | 实施例 10          | 实施例 11          | 实施例 12          | 实施例 13          | 实施例 14          |
|----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| 含磷的可聚合单体       | 三-丙烯酰氧三(氧乙基)磷酸酯 | 三-丙烯酰氧三(氧乙基)磷酸酯 | 三-丙烯酰氧三(氧乙基)磷酸酯 | 三-丙烯酰氧三(氧乙基)磷酸酯 | 三-丙烯酰氧三(氧乙基)磷酸酯 | 三-丙烯酰氧三(氧乙基)磷酸酯 | 三-丙烯酰氧三(氧乙基)磷酸酯 |
| 含磷可聚合单体的量(重量%) | 0               | 1               | 3               | 5               | 6               | 10              | 12              |

[0128]

|            |    |    |   |   |   |   |    |
|------------|----|----|---|---|---|---|----|
| 剥离线的<br>数量 | 11 | 9  | 2 | 0 | 1 | 7 | 13 |
| 底切（微<br>米） | 21 | 19 | 5 | 4 | 1 | 0 | 0  |

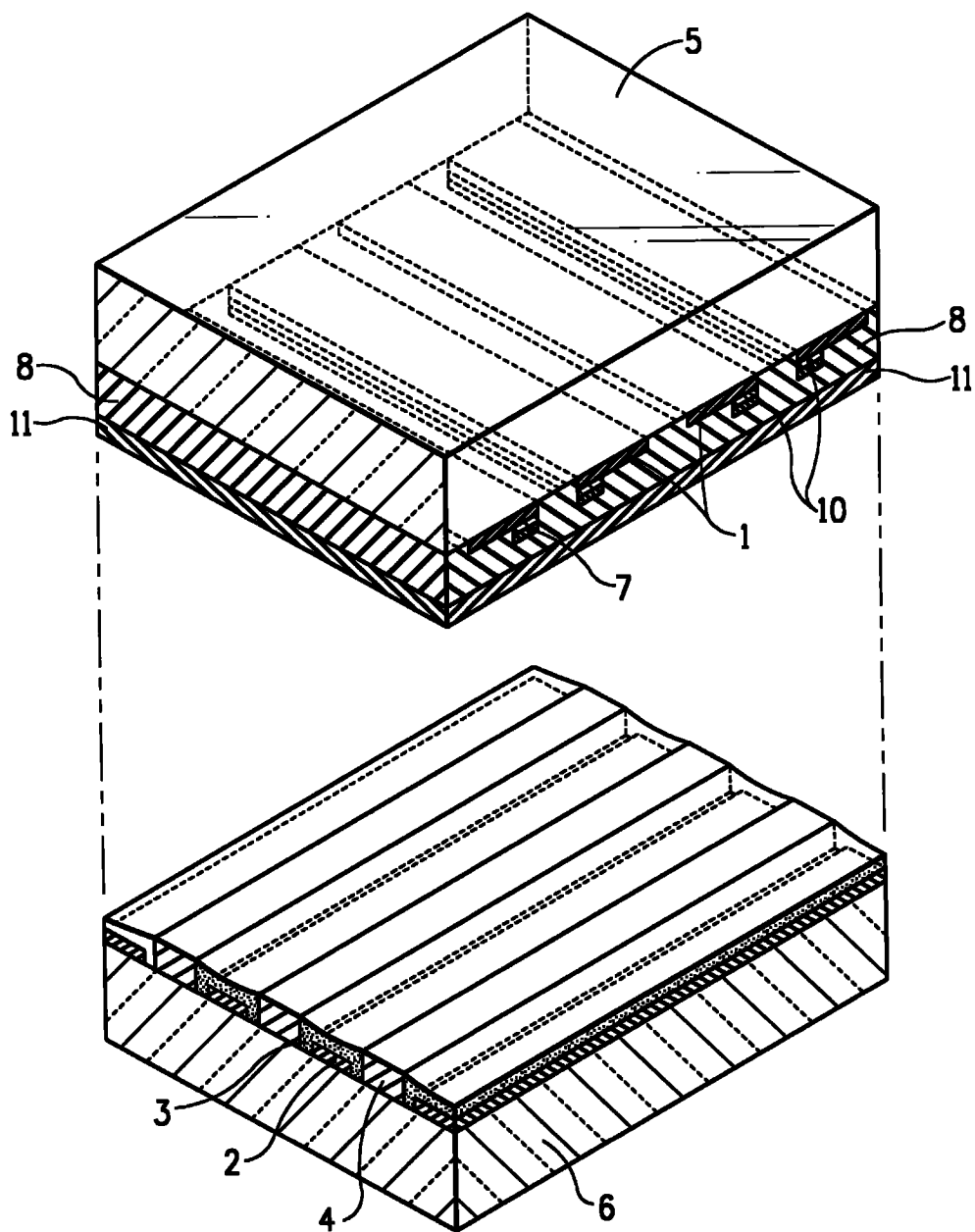


图 1

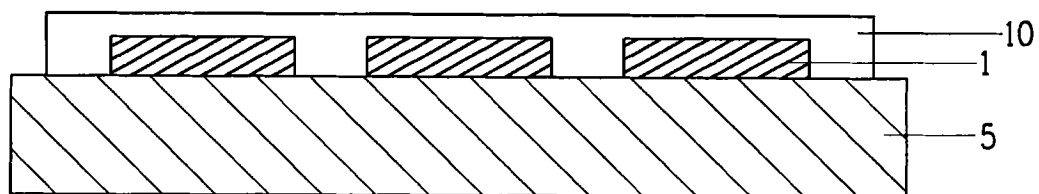


图 2A



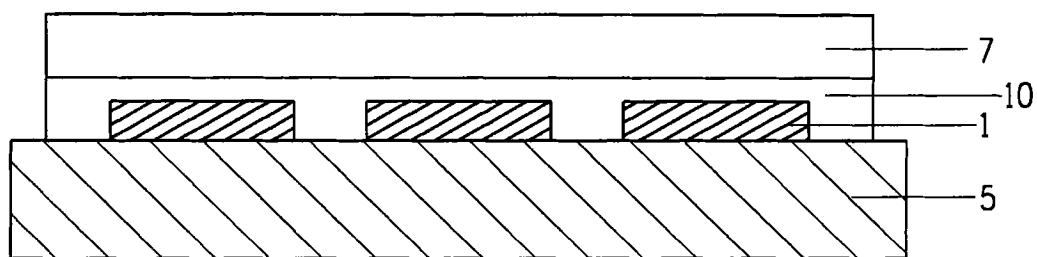


图 2B

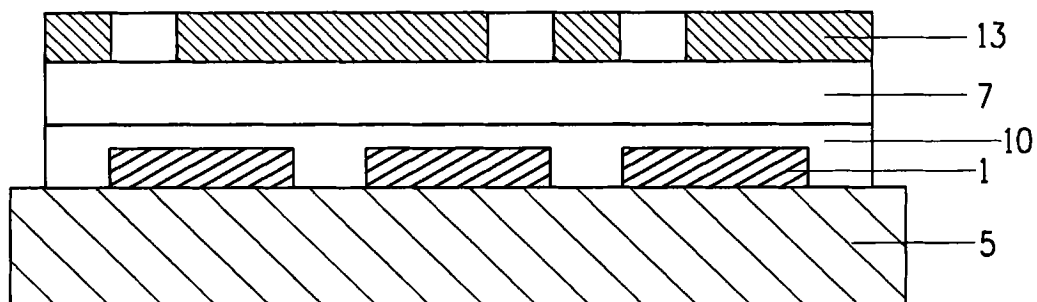


图 2C

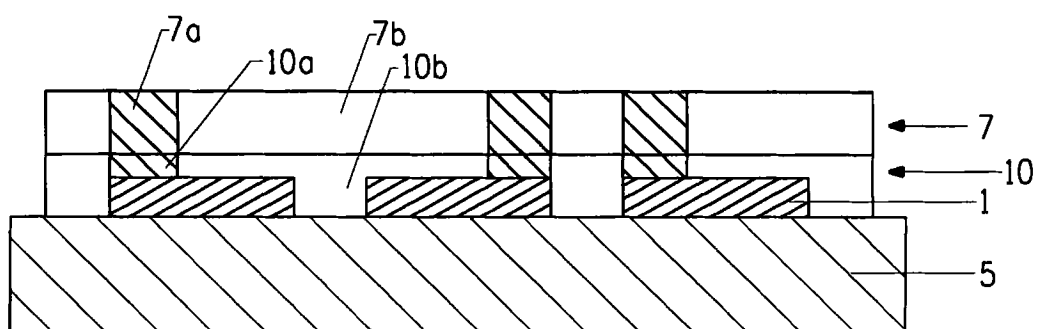


图 2D

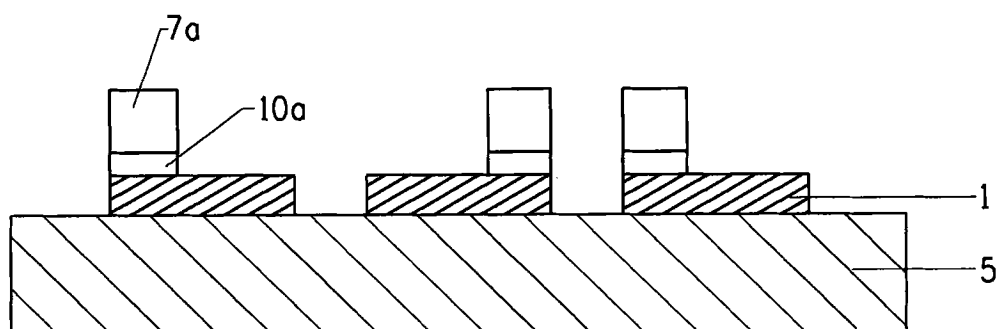


图 2E

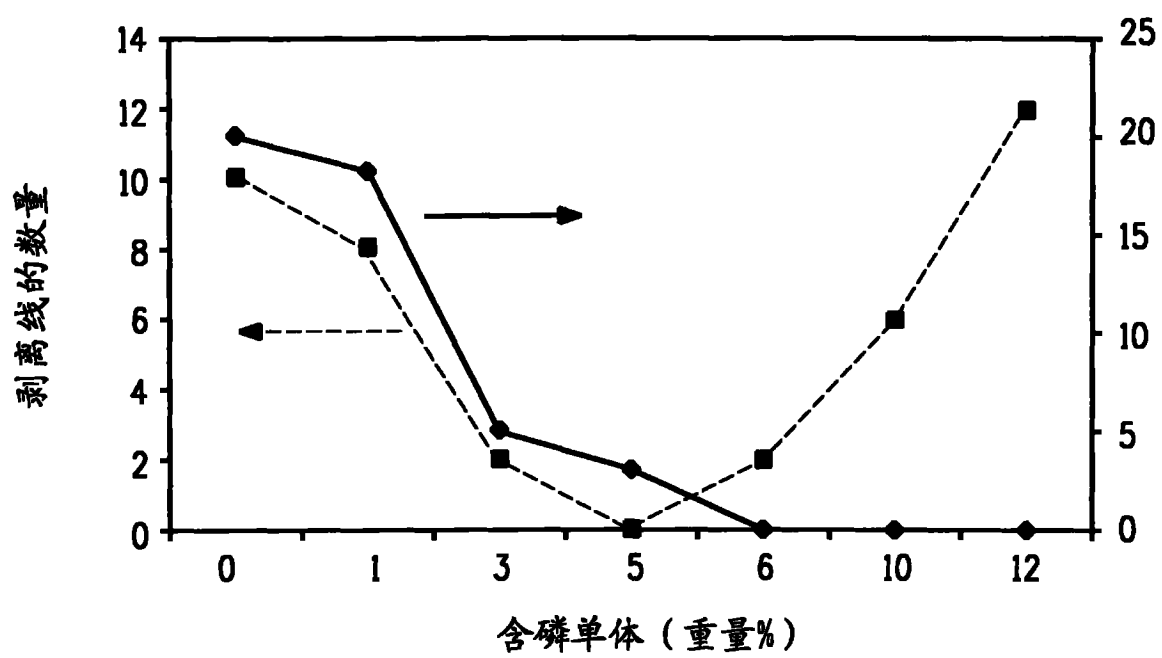


图 3

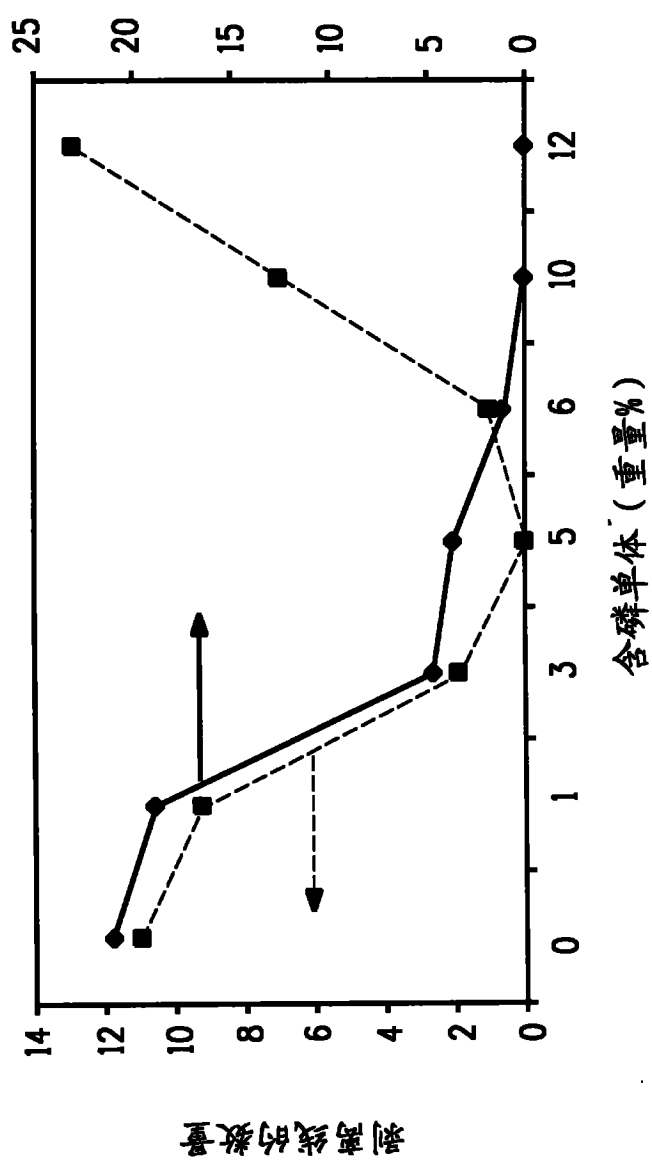


图 4