(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 101939811 A
(43)申请公布日 2011.01.05

(21)申请号 200880126426.4

(22)申请日 2008.12.19

(30)优先权数据
61/008,686 2007.12.21 US

(85)PCT申请进入国家阶段日
2010.08.06

(86)PCT申请的申请数据
PCT/US2008/087697 2008.12.19

(87)PCT申请的公布数据
WO2009/086117 EN 2009.07.09

(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 H·杨 A·R·卡特热纳
T·R·苏斯

(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.
H01J 1/304(2006.01)
H01J 9/02(2006.01)
H01J 31/12(2006.01)
H01B 1/22(2006.01)

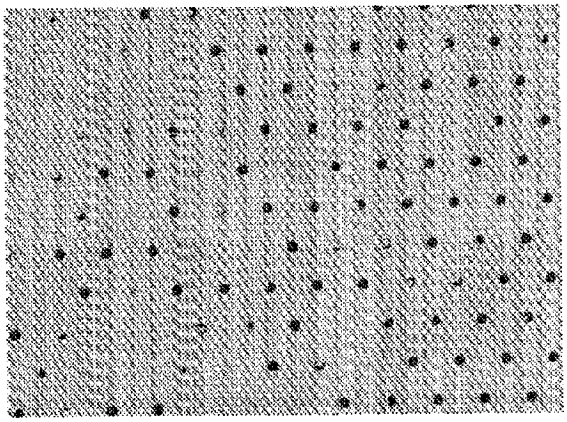
权利要求书 1 页 说明书 8 页 附图 1 页

(54)发明名称

具有增强性能的含树脂酸盐的含水可显影感光碳纳米管浆料

(57)摘要

本发明公开了用于改善电子场发射体的发射的新型感光组合物。这些组合物由碳纳米管和金属树脂酸盐构成。



CN 101939811 A

1. 场发射体浆料组合物，所述场发射体浆料组合物包含：

碳纳米管、金属树脂酸盐、和一种或多种下列成分：

颗粒，

光引发剂，

可显影的粘合剂，和

可光致硬化的单体。

2. 权利要求 1 的场发射体浆料，其中所述金属树脂酸盐选自银、铟或锡。

3. 场发射体阴极，所述场发射体阴极包含：

(a) 基底；和

(b) 场发射体阴极浆料组合物，所述场发射体阴极浆料组合物包含碳纳米管、金属树脂酸盐和一种或多种下列成分的组合物：颗粒、光引发剂、可显影的粘合剂、以及可光致硬化的单体。

4. 权利要求 1 或 3 的阴极，其中所述碳纳米管是单壁碳纳米管。

5. 权利要求 3 的阴极，其中所述阴极组合物作为层驻留在所述基底的表面上。

6. 权利要求 1 的场发射体浆料组合物，其中纳米管以小于 9 重量％的量存在于所述阴极组合物中。

7. 场发射显示装置，所述场发射显示装置包括：

(a) 阳极；和

(b) 阴极，其中所述阴极包含：

(i) 基底，

(ii) 沉积在所述基底上的导电膜，以及

(iii) 添印在所述导电膜上的场发射阴极浆料组合物，其中所述阴极浆料组合物包含碳纳米管金属树脂酸盐和一种或多种下列成分：光引发剂、可显影的粘合剂和可光致硬化的单体。

8. 权利要求 6 的显示装置，其中所述碳纳米管是单壁碳纳米管。

9. 权利要求 6 的显示装置，其中所述阴极组合物作为层驻留在所述基底的表面上。

10. 权利要求 3 的阴极，其中所述碳纳米管是排列整齐的。

11. 权利要求 3 的阴极，其中所述碳纳米管是多壁碳纳米管。

12. 权利要求 3 的阴极，其中纳米管以小于约 5 重量％的量存在于所述阴极组合物中。

13. 权利要求 3 的阴极，其中纳米管以约 0.01 重量％至约 2 重量％的量存在于所述阴极组合物中。

14. 权利要求 1 的阴极，其被组装到平板电脑、电视、显示器、真空电子器件、发射栅极放大器、速调管或照明装置中。

15. 权利要求 1 的阴极，其中所述颗粒是金属颗粒。

16. 权利要求 1 的阴极，其中所述颗粒是铝颗粒。

17. 权利要求 2 的场发射体浆料，其中所述金属树脂酸盐是树脂酸银。

18. 权利要求 2 的场发射体浆料，其中所述金属树脂酸盐是树脂酸铟。

19. 权利要求 2 的场发射体浆料，其中所述金属树脂酸盐是树脂酸锡。

具有增强性能的含树脂酸盐的含水可显影感光碳纳米管浆料

发明领域

[0001] 本发明涉及用于改善电子场发射体均匀性的新型感光浆料组合物，该组合物由针状碳（例如碳纳米管）和金属树脂酸盐构成。所述组合物用于 FED 电视和背光应用中。

[0002] 发明技术背景

[0003] 场发射电子源，其通常被称为场发射材料或场发射体，可用于多种电子应用中，例如真空电子器件、平板电脑和电视显示器、发射栅极放大器、以及背光。

[0004] 显示屏广泛用于多种应用中，如家庭和商业电视、笔记本电脑和台式电脑、以及室内和户外广告和信息展示。与存在于大多数电视和台式电脑上的深厚的阴极射线管显示器相比，平板显示器可以是一英寸或者更小厚度的。平板显示器对于笔记本电脑是必需的，但对于许多其他应用来说还提供重量和尺寸上的优势。当前的笔记本电脑平板显示器使用液晶，其能够通过施加小的电信号由透明状态转变成不透明状态。难以可靠地生产出尺寸比适合笔记本电脑的更大的这些显示器。

[0005] 已提议等离子体显示器作为液晶显示器的一种替代。等离子体显示器使用极小像素单元的带电荷气体来产生图像并且需要较大的电功率来操作。

[0006] 已提出了使用场发射电子源（即场发射材料或场发射体）和磷光体（能够在由场发射体发出的电子轰击后发光）的具有阴极的平板显示器。此类显示器具有提供常规阴极射线管的视觉显示优点和其他平板显示器的厚度、重量和能量消耗优点的可能性。美国专利 4,857,799 和 5,015,912 公开了使用由钨、钼或硅构成的微尖阴极的矩阵寻址平板显示器。WO 94-15352、WO 94-15350 和 WO 94-28571 公开了其中阴极具有较平坦发射表面的平板显示器。

[0007] 场发射已在两种纳米管碳结构中观察到。L.A.Chemozatonskii 等人，Chem.Phys. Letters 233,63(1995) 和 Mat.Res.Soc.Symp.Proc. 第 359 卷，99(1995) 已在 10.sup.-5 至 10.sup.-6 托 (1.3×10.sup.-3 至 1.3×10.sup.-4Pa) 下通过石墨的电子蒸发在各种基底上制备了纳米管碳结构的膜。这些膜由互相靠在一起排列整齐的管状碳分子组成。形成了两种类型的管状分子；A- 管和 B- 管，A- 管的结构包括单层石墨状细管，形成直径为 10 至 30nm 的细丝状管束，B- 管大部分包括直径为 10 至 30nm 的多层石墨状管，具有圆锥形或穹顶状顶盖。他们报道了来自这些结构表面的相当大的场电子发射，并且将其归因于纳米尺寸尖端处的高浓度场。B.H.Fishbine 等人，Mat.Res.Soc.Symp.Proc. 第 359 卷，93(1995) 讨论了致力于巴基管（即碳纳米管）冷场发射体阵列阴极的开发的实验和理论。A.G.Rinzler 等人，Science 269,1550(1995) 报道了当通过激光蒸发或氧化蚀刻打开纳米管尖端时，来自碳纳米管的场发射被增强。W.B.Choi 等人，Appl.Phys.Lett.75,3129(1999) 和 D.S.Chung 等人，J.Vac.Sci.Technol.B 18(2) 报道了使用单壁碳纳米管 - 有机粘合剂的 4.5 英寸平面场显示器的制造。通过浆料挤过金属筛网、通过表面摩擦和 / 或通过电场作用，使单壁碳纳米管垂直排列。他们也制备多壁碳纳米管显示器。他们指出：具有良好均匀性的碳纳米管场发射体使用浆料挤压和表面摩擦技术得以开发。他们发现从所述发射体

最上面的表面除去金属粉和通过表面处理排列碳纳米管增强了发射。发现单壁碳纳米管具有比多壁碳纳米管更好的发射特性，但是单壁碳纳米管膜显示出比多壁碳纳米管膜更差的发射稳定性。Zettl 等人的美国专利 6,057,637 提出了一种场发射体材料，所述材料包含一体积的粘合剂和一体积悬浮于粘合剂中的 B. sub. xC. sub. yN. sub. z，其中 x、y 和 z 表示硼、碳和氮的相对比率。

[0008] N. M. Rodriguez 等人，J. Catal. 144,93(1993) 和 N. M. Rodriguez，J. Mater. Res. 8，3233(1993) 讨论了通过某些烃在小的金属颗粒上的催化分解而制备的碳纤维的生长和性质。美国专利 5,149,584、美国专利 5,413,866、美国专利 5,458,784、美国专利 5,618,875 和美国专利 5,653,951 公开了此类纤维的用途。

[0009] 有持续的对能够使针状碳（例如碳纳米管）用于电子场发射体中的改良技术的需要。US 7,276,844 公开了用于改善电子场发射体的发射的新方法。所述方法使用感光的碳纳米管浆料来制备尺寸细微的（直径约 20 微米）发射体并且改善发射。与场发射体（如直径为 20 微米的那种）相关的一个问题是：在处理后，即由于感光、显影、焙烧和活化，一些发射体被损坏或丧失。然后，不那么均匀的发射体导致不均匀的发射。需要的是使发射体在处理后均匀。

[0010] 本发明通过向感光的碳纳米管浆料中添加金属树脂酸盐来改善发射体的均匀性。其他的修改如改变光引发剂体系也进行，以适应金属树脂酸盐的加入。

[0011] 发明概述

[0012] 本发明涉及改善的碳纳米管 (CNT) 和金属树脂酸盐可丝网印刷的并且感光的浆料，所述浆料在处理后提供均匀的发射体。

[0013] 本发明包括：组合物，所述组合物用作包含固体的可丝网印刷的浆料，所述固体包含碳纳米管，其中所述碳纳米管小于所述浆料中固体总重量的 9 重量%。更优选的是其中碳纳米管小于浆料中固体总重量的 5 重量%的组合物。还更优选的是其中碳纳米管小于浆料中固体总重量的 1 重量%的组合物。最优选的是其中碳纳米管为浆料中固体总重量的约 0.01 重量%至约 2 重量%的组合物。所述浆料还包含 0.1%至 6.5%，优选 1.5-4%的金属树脂酸盐。该浆料在构造电子场发射体中尤其有用，其然后经历本发明的改良处理。这样的发射体具有优异的发射体均匀性和发射特性，同时具有易于制备的优点和较低的原料和加工成本。

[0014] 本文所公开的改善的电子场发射体用于平板电脑、电视和其他类型的显示器、真空电子器件、发射栅极放大器、速调管以及照明装置中。所述方法对于制备用于平板显示器（即尺寸大于 30 英寸 (76 厘米）的显示器）的大面积电子场发射体尤其有利。所述平板显示器可以是平面的或曲面的。

[0015] 附图简述

[0016] 图 1 和图 2 是比较用标准浆料（图 1）和本文所述的改善的浆料（图 2）涂覆的制品的照片。

[0017] 发明详述

[0018] 当前用于碳纳米管发射体浆料焙烧的温度在约 450℃下。在这样较低的温度下，几乎所有的无机材料如玻璃料、氧化铝粉填料以及其他无机粘合剂材料都不能足够软化或熔融以将碳纳米管固定到基底表面上。树脂酸盐是有机金属材料，其在低温下（通常低于

300℃）分解以形成纯金属或金属合金或金属氧化物。当树脂酸盐混入碳纳米管发射体浆料中时，它们在焙烧碳纳米管发射体的过程期间分解并且原位形成金属或合金或金属氧化物。所得的金属、合金或氧化物用作碳纳米管发射体与基底表面的粘合剂。如本文所提出的，通过设计碳纳米管浆料中的树脂酸盐和树脂酸盐混合物，能够获得多种粘合剂金属或金属合金或金属氧化物粘合剂以增强碳纳米管发射体对多种基底表面的粘附性。

[0019] 为了保留感光的碳纳米管浆料良好的感光能力以形成细小的发射体，还开发了光引发剂体系。

[0020] 用于本文的针状碳可以是各种类型的。碳纳米管是优选的针状碳并且薄壁碳纳米管是尤其优选的。单个的薄壁碳纳米管通常为 2-4 层壁。碳纳米管有时被描述成石墨状，可能是由于 sp. sup. 2 杂化的碳。可将碳纳米管的壁想像成通过卷起石墨烯层而形成的圆筒。

[0021] 可使用各种方法将针状碳连结到基底上。所述连结的手段必须能承受制造设备的条件并且在该条件下保持其完整性，所述场发射体阴极被置于所述设备中并且在其使用的环境条件下，例如通常是真空条件和最高约 450℃的温度。因此，有机材料一般不适合将所述颗粒连结到基底上，而许多无机材料差的对碳的粘附性更加限制了对可使用的材料的选择。一种优选的方法是将由针状碳和玻璃料、金属粉或金属涂料或它们的混合物构成的浆料以期望的图案丝网印刷到基底上，然后焙烧干燥过的图案化基底。对于更多种的应用，例如需要更高分辨率的那些，优选的方法包括将还包含光引发剂和可光致硬化的单体的浆料进行丝网印刷，将干燥过的浆料进行光致图案化，然后焙烧该图案化的浆料。

[0022] 所述浆料组合物将粘附的基底可以是任何材料。如果所述浆料是不导电的并且使用不导电的基底，将需要导电体膜以充当阴极电极并且提供向针状碳施加电压和向针状碳提供电子的装置。硅、玻璃、金属或耐火材料如氧化铝可用作基底。对于显示器应用，优选的基底是玻璃并且碱石灰玻璃是尤其优选的。为了玻璃上的最佳导电性，可在 500-550℃下在空气或氮气中，但优选在空气中，将银浆预先焙烧在玻璃上。然后可将如此形成的导电层用发射体浆料添印。

[0023] 用于丝网印刷的光致图案化的发射体浆料通常包含针状碳、金属树脂酸盐、包含光引发剂体系的感光有机介质、含水的可显影的粘合剂聚合物和可光致硬化的单体、溶剂、表面活性剂、以及低软化点玻璃料、金属粉或金属涂料或它们的混合物。

[0024] 所述发射体浆料通常通过三辊研磨针状碳、有机介质、表面活性剂、溶剂、以及低软化点玻璃料、金属粉或金属涂料或它们的混合物的混合物而制备。

[0025] 所述浆料混合物可使用熟知的丝网印刷技术例如通过使用 325-400 目的不锈钢筛网丝网印刷至基底上。然后将丝网印刷过的浆料通过光掩膜光致图案化以形成潜在影像。然后将图案化的浆料通过 Na2CO3 水溶液显影以形成期望的发射体或浆料图案。然后将所述发射体在空气或氮气中在约 350℃至约 550℃的温度下，优选在 450℃的峰值温度下焙烧 10 分钟。可对能承受较高焙烧温度的基底使用较高的焙烧温度，前提条件是所述气氛不含氧气。

[0026] 共同转让的 US 7,276,844 描述了若干个说明感光的碳纳米管浆料使用的实例。本发明浆料的使用是类似的并且由以下步骤组成。

[0027] I. 碳纳米管

[0028] 碳纳米管是非常关键的功能材料。小心地选择它们以给出期望的发射性能。它们可以是单壁的或多壁的，优选 2 至 4 层壁。

[0029] II. 金属树脂酸盐

[0030] 如本文所用的是有机金属材料，其通常在低温（通常低于300℃）下分解以形成纯金属或金属合金或金属氧化物。当将树脂酸盐混入碳纳米管发射体浆料中时，它们在焙烧碳纳米管发射体的过程期间分解并且原位形成金属或合金或金属氧化物。所得的金属、合金或氧化物用作碳纳米管发射体与基底表面的粘合剂。如本文所提出的，通过设计碳纳米管浆料中的树脂酸盐和树脂酸盐混合物，能够获得多种粘合剂金属或金属合金或金属氧化物粘合剂以增强碳纳米管发射体对多种基底表面的粘附性。

[0031] III. 有机介质

[0032] 有机介质的主要目的是用作分散细分的组合物固体的载体，以这样的形式使得其能够容易地被涂覆到玻璃或其他基底上。因此，所述有机介质必须首先是具有足够稳定度的固体可分散其中的介质。其次，所述有机介质的流变学特性必须使得它们给予分散体良好的应用特性。第三，它们必须是感光的并且是可水溶液显影的以能够形成图案。典型的介质组成示于表 2 中。所述介质的主要组分如下：

[0033] A. 聚合物

[0034] 所述聚合物粘合剂对于本发明的组合物是重要的。它们具有水溶液显影能力并且给出高的分辨能力。

[0035] 它们由共聚物、共聚体或它们的混合物制成，其中每种共聚物或共聚体包含 (1) 非酸性的共聚单体，其包括 C1-10 烷基丙烯酸酯、C1-10 烷基甲基丙烯酸酯、苯乙烯、取代的苯乙烯或它们的组合；和 (2) 酸性共聚单体，其包括含烯键式不饱和羧酸的部分。乙烯基的实例包括但不限于甲基丙烯酸酯和丙烯酸酯基团。所述共聚物、共聚体或它们的混合物具有占总聚合物重量至少 10 重量％的酸含量；50-150℃的玻璃化转变温度和在 2,000 至 250,000 范围和其中包含的所有范围内的重均分子量。

[0036] 所述组合物中酸性共聚单体组分的存在在该技术中是重要的。所述酸性官能团提供在碱性水溶液如 0.4-2.0％的碳酸钠水溶液中显影的能力。当酸性共聚单体以小于 10％的浓度存在时，所述组合物完全不能被碱性水溶液洗掉。当酸性共聚单体以大于 30％的浓度存在时，所述组合物在显影条件下抵抗性较小并且在图像部分中发生部分显影。适合的酸性共聚单体包括烯键式不饱和一元羧酸如丙烯酸、甲基丙烯酸、或巴豆酸和烯键式不饱和二元羧酸如富马酸、衣康酸、柠康酸、乙烯基琥珀酸和马来酸、以及它们的半酯，并且在某些情况下包括它们的酸酐和它们的混合物。由于它们是在低氧气氛中燃烧的清洁剂，异丁烯酸类聚合物比丙烯酸类聚合物更优选。

[0037] 当非酸性的共聚单体是以上提到的丙烯酸烷基酯或甲基丙烯酸烷基酯时，优选的是这些非酸性的共聚单体构成至少 50 重量％，优选 70-75 重量％的所述聚合物粘合剂。当非酸性的共聚单体是苯乙烯或取代的苯乙烯时，优选的是这些非酸性的共聚单体构成 50％的所述聚合物粘合剂，并且其他 50％是酸酐如马来酸酐的半酯。一种适合的取代的苯乙烯是 α－甲基苯乙烯。

[0038] 尽管不是优选的，所述聚合物粘合剂的非酸性部分可包含至多约 50 重量％的其他非酸性共聚单体作为所述聚合物的丙烯酸烷基酯、甲基丙烯酸烷基酯、苯乙烯、或取代的

苯乙烯部分的替代品。实例包括丙烯腈、乙酸乙烯酯和丙烯酰胺。作为粘合剂的单一共聚物或共聚物组合的使用是经过验证的，只要这些中的每一个满足以上各种标准。除了以上的共聚物之外，还可能添加小量的其他聚合物粘合剂。对于这些的实例，可举例的有聚烯烃（如聚乙烯、聚丙烯、聚丁烯、聚异丁烯和乙烯－丙烯共聚物）、聚乙烯醇聚合物 (PVA)、聚乙烯吡咯烷酮聚合物 (PVP)、乙烯醇和乙烯基吡咯烷酮的共聚物、以及为低级烯化氧聚合物的聚醚（如聚环氧乙烷）。

[0039] 此外，所述聚合物粘合剂的重均分子量在 2,000 至 250,000 的范围和其中包含的任何范围内，优选在 5000 至 10,000 的范围内。

[0040] 所述组合物中总的聚合物按总组合物的重量计在 5-70 重量%，优选 20-40％的范围和其中包含的任何范围内。

[0041] B. 可光致硬化的单体

[0042] 常规的可光致硬化的甲基丙烯酸酯单体可用于本发明中。根据应用，不是总需要在本发明的组合物中包括单体。单体组分按干的可光致聚合层的总重量计以 1-20 重量％的量存在。此类优选的单体包括叔丁基丙烯酸酯和叔丁基甲基丙烯酸酯、1,5- 戊二醇二丙烯酸酯和 1,5- 戊二醇二（甲基丙烯酸酯）、N,N- 二乙氨基乙基丙烯酸酯和 N,N- 二乙氨基乙基甲基丙烯酸酯、乙二醇二丙烯酸酯和乙二醇二（甲基丙烯酸酯）、1,4- 丁二醇二丙烯酸酯和 1,4- 丁二醇二（甲基丙烯酸酯）、二乙二醇二丙烯酸酯和二乙二醇二（甲基丙烯酸酯）、己二醇二丙烯酸酯和己二醇二（甲基丙烯酸酯）、1,3- 丙二醇二丙烯酸酯和 1,3- 丙二醇二（甲基丙烯酸酯）、癸二醇二丙烯酸酯和癸二醇二（甲基丙烯酸酯）、1,4- 环己二醇二丙烯酸酯和 1,4- 环己二醇二（甲基丙烯酸酯）、2,2- 二羟甲基丙烷二丙烯酸酯和 2,2- 二羟甲基丙烷二（甲基丙烯酸酯）、甘油二丙烯酸酯和甘油二（甲基丙烯酸酯）、三丙二醇二丙烯酸酯和三丙二醇二（甲基丙烯酸酯）、甘油三丙烯酸酯和甘油三（甲基丙烯酸酯）、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯和三羟甲基丙烷三（甲基丙烯酸酯）、季戊四醇三丙烯酸酯和季戊四醇三（甲基丙烯酸酯）、聚氧乙烯化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯和聚氧乙烯化三羟甲基丙烷三（甲基丙烯酸酯）和美国专利 3,380,831 中所公开的类似化合物、2,2- 二（对－羟基－苯基）－丙烷二丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯和季戊四醇四（甲基丙烯酸酯）、2,2- 二（对－羟基苯基）－丙烷二甲基丙烯酸酯、三乙二醇二丙烯酸酯、聚氧乙基 -2,2- 二 -（对－羟基苯基）丙烷二甲基丙烯酸酯、双酚 -A 的二 -(3- 甲基丙烯酰氧基 -2- 羟丙基）醚、双酚 -A 的二 -(2- 甲基丙烯酰氧基 -2- 羟丙基）醚、双酚 -A 的二 -(3- 丙烯酰氧基 -2- 羟丙基）醚、双酚 -A 的二 -(2- 丙烯酰氧乙基）醚、1,4- 丁二醇的二 -(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、丁二醇二丙烯酸酯和丁二醇二（甲基丙烯酸酯）、1,2,4- 丁三醇三丙烯酸酯和 1,2,4- 丁三醇三（甲基丙烯酸酯）、2,2,4- 三甲基 -1,3- 戊二醇二丙烯酸酯和 2,2,4- 三甲基 -1,3- 戊二醇二（甲基丙烯酸酯）、1- 苯基乙烯 -1,2- 二（甲基丙烯酸酯）、富马酸二烯丙酯、苯乙烯、1,4- 苯二酚二（甲基丙烯酸酯）、1,4- 二异丙烯基苯、以及 1,3,5- 三异丙烯基苯。还有用的是具有至少 300 的重均分子量的烯键式不饱和化合物，例如由 2 至 15 个碳的亚烷基二醇或者 1 至 10 个醚键的聚亚烷基醚二醇制备的亚烷基二醇或聚亚烷基二醇的二丙烯酸酯，以及美国专利 2,927,022 中所公开的那些，例如具有多个自由基可聚合的烯键的那些，尤其是当作为端键存在时。尤其优选的单体是聚氧乙基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、乙基化季戊四醇三丙烯

酸酯、二季戊四醇单羟基五丙烯酸酯和 1,10- 癸二醇二甲基丙烯酸酯。

[0043] C. 光引发体系

[0044] 合适的光引发体系是在环境温度下在暴露于光化性光下之后生成自由基的那些。这些包括取代或未取代的多核醌，其是在共轭的碳环体系中具有两个内环碳原子的化合物，例如 2- 苄基 -2-(二甲基氨基)-1-(4- 吗啉苯基)-1- 丁酮、2,2- 二甲氧基 -2- 苯基苯乙酮、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、惹烯醌、7,8,9,10- 四氢萘并萘 -5,12- 二酮、以及 1,2,3,4- 四氢苯并蒽 -7,12- 二酮。同样有用的其他光引发剂 (即使一些可在低至 85℃的温度下被热活化) 描述于美国专利 2,760,863 中，并且包括邻酮基醇如苯偶姻、4- 羟基 -2,2,5,5- 四甲基己烷 -3- 酮 (pivaloin)、偶姻醚，例如苯偶姻甲基醚和苯偶姻乙基醚；□ - 烃 - 取代的芳族偶姻，包括□ - 甲基苯偶姻、□ - 烯丙基苯偶姻和□ - 苯基苯偶姻，噻吨酮和 / 或噻吨酮衍生物以及合适的氢供体。公开于美国专利 2,850,445、2,875,047、3,097,096、3,074,974、3,097,097 和 3,145,104 中的可光还原的染料和还原剂，以及如美国专利 3,427,161、3,479,185 和 3,549,367 中所述的具有氢供体的吩嗪、噁嗪和醌类的染料、米氏酮、二苯甲酮、2,4,5- 三苯基咪唑基二聚体 (包括隐色染料) 以及它们的混合物可用作引发剂。还可用于光引发剂和光抑制剂的是公开于美国专利 4,162,162 中的感光剂。所述光引发剂或光引发剂体系按干的可光致聚合层的总重量计以 0.05％至 10％存在。

[0045] D. 溶剂

[0046] 选择所述有机介质的溶剂组分 (其可以是溶剂混合物) 以便获得所述聚合物和其他有机组分完全溶于其中的溶液。所述溶剂对于所述组合物的其他组分应是惰性的 (非反应性的)。对于可丝网印刷的和感光的浆料，所述溶剂应具有足够高的挥发性，以使所述溶剂能够通过在大气压下施加较低强度的加热而从分散体中蒸发掉，然而，所述溶剂不应如此地易挥发，以至于在印刷过程期间在正常室温下所述浆料在筛网上快速干燥。用于所述浆料组合物中的优选溶剂在大气压下应具有小于 300℃并且优选小于 250℃的沸点。此类溶剂包括脂族醇、此类醇的酯，例如乙酸酯和丙酸酯；萜烯如松油和 α - 萜品醇或 β - 萜品醇、或它们的混合物；乙二醇及其酯，如乙二醇单丁基醚和丁基溶纤剂醋酸酯；卡必醇酯，如丁基卡必醇、丁基卡必醇乙酸酯和卡必醇乙酸酯，以及其他合适的溶剂如 Texanol® (2,2,4- 三甲基 -1,3- 戊二醇单异丁酸酯)。对于浇铸带材，所述溶剂具有比可丝网印刷的浆料所用溶剂更低的沸点。此类溶剂包括乙酸乙酯、甲醇、异丙醇、丙酮、二甲苯、乙醇、甲基乙基酮和甲苯。

[0047] E. 其他添加剂

[0048] 在很多情况下，所述有机介质还将包含一种或多种增塑剂。此类增塑剂有助于确保良好地层压至基底并且增强所述组合物的未曝光区域的显影能力。增塑剂的选择主要由必须被改性的聚合物决定。在增塑剂中，已被用于各种粘合剂体系中的是邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸丁苄酯、邻苯二甲酸二苄酯、烷基磷酸酯、聚亚烷基二醇、甘油、聚 (环氧乙烷)、羟乙基化烷基酚、磷酸三甲苯酯三乙二醇二乙酸酯、以及聚酯增塑剂。本领域已知的附加组分可存在于所述组合物中，包括分散剂、稳定剂、隔离剂、分散剂、剥色剂、消泡剂和润湿剂。普通公开的合适材料存在于美国专利 5,049,480 中。

[0049] 本发明的组合物可通过使用厚膜技术领域的技术人员已知的烧结温度分布图来加工。有机介质的移除和无机材料的烧结取决于烧结温度分布图。

[0050] 样本制备和加工

[0051] 所述感光的发射体浆料通过将碳纳米管粉末和有机介质一起三辊研磨而制备。在玻璃基底上具有 50 直径的有规则的孔洞的预成形的有机光致抗蚀剂层通过以下步骤制备：将 AZ P4620 光致抗蚀剂涂覆在玻璃上，随后在 100℃下干燥 10 分钟，然后通过 AZ 300MIF 显影剂溶液显影。然后使用 325-400 目的筛网将感光的发射体浆料在黄光下丝网印刷至预焙烧过的有机光致抗蚀剂层上以填入有规则的孔洞中，并且随后将样本在 120℃下干燥 5-10 分钟。然后通过使用包含紫外光透明的“DUPONT”图案的光掩膜将干燥过的样本光致图案化。使用 50-200mJ/cm^2 的紫外光剂量来曝光。将曝光过的样本在 0.5％的碳酸盐水溶液中显影以洗掉样本的未曝光区域。然后将显影过的样本在水中彻底清洗并使其干燥。然后将样本在 400℃下在空气或氮气中焙烧 10 分钟。在焙烧后，碳纳米管发射体形成在基底上。然后将一片 Scotch.TM.Magic.TM. 胶带 (#810-3M Company) 贴在上面并且与电子场发射体接触，然后移除。一部分电子场发射体粘附到 Scotch.TM.Magic.TM. 胶带上。检查保留在玻璃基底上的电子场发射体的发射体均匀性并且拍照，如图 1 和图 2。然后使用本领域的任何技术人员已知的二极管结构测试所述发射体的场发射。在所述电子场发射体的整个图案化表面上，所述发射体显示出良好的均匀性和高密度的发射。

实施例

[0052] 实施例中的材料术语：

[0053] 有机介质：由 53.15％的丙烯酸酯聚合物、30％的溶剂、15.5％的光引发剂和 0.06％的抑制剂制成的溶液。

[0054] 溶剂：α－萜品醇，购自法国的 DRT

[0055] 聚合物：按重量计 80％的甲基丙烯酸甲酯和 20％的甲基丙烯酸的共聚物，重均分子量 Mw ＝约 7,000，酸值＝约 125，购自 Noveon

[0056] 光引发剂 I：Irgacure 907，购自 Ciba Specialty Chemicals

[0057] 光引发剂 II：DETX，2,4- 二乙基 -9H- 噻吨 -9- 酮 DETX speedcure，得自 Aceto Corporation

[0058] 抑制剂：DuPont 的 TAOBN，1,4,4- 三甲基 -2,3- 二氮杂二环 [3,2,2]-2- 壬烯 -N,N’－二氧化物。

[0059] 碳纳米管 (CNT)：薄壁碳纳米管，购自 Cheap Tubes，Inc.

[0060] 氧化铝：Alumina AKP-20(D50 ＝ 0.5 微米)，购自 Sumitomo Chemicals

[0061] 单体 I：SB510E 35，丙烯酸酯单体 / 低聚物共混物，购自 Sartomer

[0062] 单体 II：SR-454，三羟甲基丙烷乙氧基三丙烯酸酯，购自 Sartomer

[0063] 丙二酸：购自 Aldrich Chemicals

[0064] 表面活性剂：聚 (α－甲基硅氧烷)，购自 BYK-Chemie

[0065] 树脂酸银：新癸酸银，购自美国的 OMG

[0066] 树脂酸锡：二月桂酸二丁基锡，购自美国的 OMG

[0067] 树脂酸铟：Indium Hex-Cem，购自美国的 OMG

[0068] 表 I :实施例组成

[0069]

	实施例 I	实施例 II	实施例 III	实施例 IV	实施例 V	实施例 VI	实施例 VII	实施例 VIII	实施例 IX
有机介质	76.1	76.1	76.1	76.1	76.1	76.1	76.1	76.1	76.1
氧化铝	5.9	5.9	5.9	5.9	5.9	5.9	5.9	5.9	5.9
单体 I	6.7	6.7	6.7	6.7	6.7	6.7	6.7	6.7	6.7
单体 II	6.7	6.7	6.7	6.7	6.7	6.7	6.7	6.7	6.7
碳纳米管	0.5	0.5	0.5	1.5	3	0.5	3	1.5	1.5
树脂酸银	1	3	6.5	6.5	6.5				1
树脂酸铟						0.5	1.5	3	1
树脂酸锡						0.5	1.5	3.5	1
表面活性剂		0.6	0.6	0.6	0.6		0.6	0.6	0.6

[0070] 表 II :典型的有机介质配方

[0071]

	有机介质
溶剂	53
聚合物	30.00
光引发剂 I	4
光引发剂 II	12
抑制剂	0.1
丙二酸	0.9

[0072] 实施例 I 至 V 说明了具有树脂酸银的组合物。实施例 VI 至 VIII 说明了具有树脂酸铟和树脂酸锡的组合物，并且实施例 IX 说明了具有树脂酸银和树脂酸铟以及树脂酸锡的组合物。

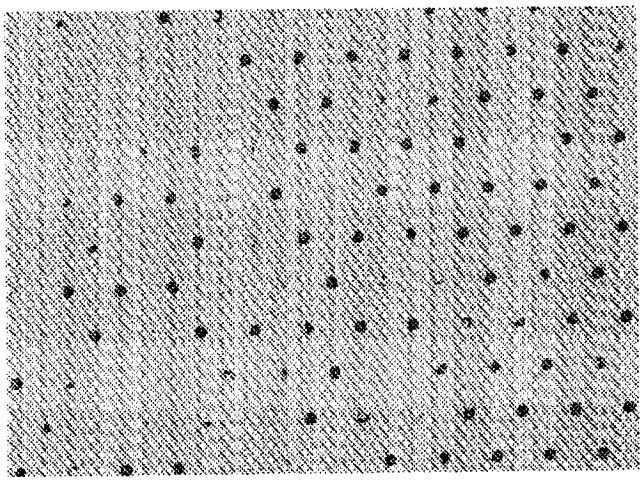


图 1

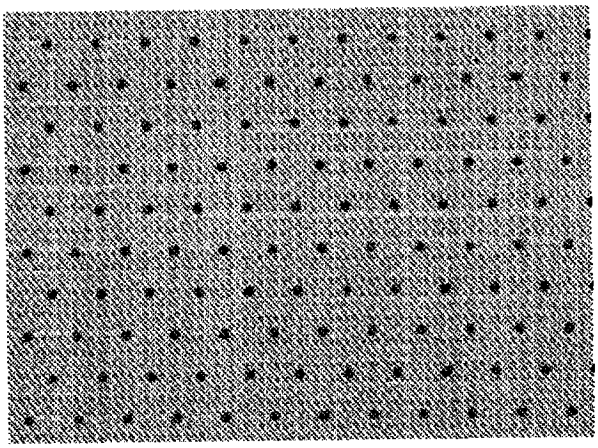


图 2