

(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2006-253143
(P2006-253143A)

(43) 公開日 平成18年9月21日(2006.9.21)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
H01J 9/02 (2006.01)	H01J 9/02 F	4G062
H01J 11/02 (2006.01)	H01J 11/02 B	5C027
C03C 8/14 (2006.01)	C03C 8/14	5C040

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L 外国語出願 (全 42 頁)

(21) 出願番号	特願2006-64794 (P2006-64794)	(71) 出願人	390023674 イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY アメリカ合衆国、デラウェア州、ウイルミントン、マーケット・ストリート 1007
(22) 出願日	平成18年3月9日(2006.3.9)	(74) 代理人	100077481 弁理士 谷 義一
(31) 優先権主張番号	60/659, 839	(74) 代理人	100088915 弁理士 阿部 和夫
(32) 優先日	平成17年3月9日(2005.3.9)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		
(31) 優先権主張番号	11/369, 550		
(32) 優先日	平成18年3月7日(2006.3.7)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

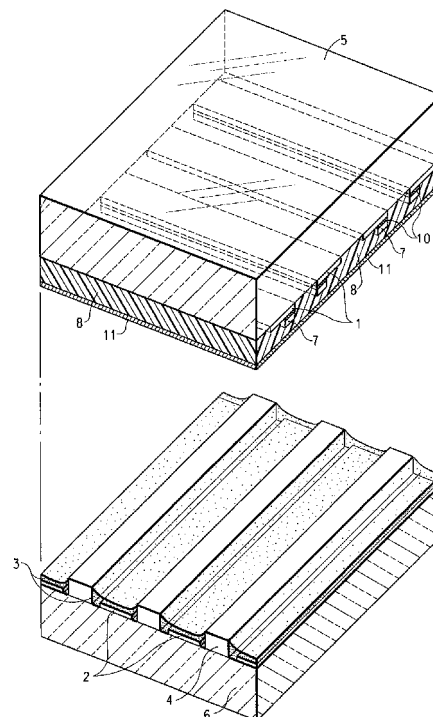
(54) 【発明の名称】 黒色導電性厚膜組成物、黒色電極、およびこれらの形成方法

(57) 【要約】

【課題】鉛フリーの黒色導電性組成物を基板に付着させた後、500～600 の範囲の温度で焼結を行うことによって黒色電極を形成するための方法を提供すること。

【解決手段】前述の黒色電極は、結晶化ガラス成分を含んでいる結合剤を含む。前述の黒色導電性組成物は、黒色のRuO₂、鉛フリーの黒色のルテニウムをベースにしたポリ酸化物、およびこれらの混合物の導電性粒子を、この組成物の全重量に対して4～30重量%の量で、鉛フリーの非導電性黒色酸化物を、この組成物の全重量に対して0～30重量%で、かつ鉛フリーのビスマスをベースにしたガラス結合剤を、この組成物の全重量に対して10～50重量%の量で含む。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基板を供給するステップと、

鉛フリーの黒色導電性組成物を供給するステップであって、該組成物の全重量%に対し、(a) RuO_2 、1種または複数の鉛フリーのルテニウムをベースにしたポリ酸化物、およびこれらの混合物から選択された4～30重量%の導電性金属酸化物、(b) 10～50重量%の鉛フリーのビスマスをベースにしたガラス結合剤、および(c) 0～30重量%の鉛フリーの非導電性黒色酸化物を含む鉛フリーの黒色導電性組成物を供給するステップと、

前記黒色導電性組成物を前記基板上に付着させるステップと、

500～600の範囲の温度で焼結して、500～600の焼結範囲全体にわたり結晶化ガラス成分を含んでいる黒色電極を形成するステップとを含むことを特徴とする、鉛フリーの黒色電極を形成する方法。

10

【請求項 2】

前記ガラス結合剤は、 Bi_2O_3 、 ZnO 、および B_2O_3 を含み、 Bi_2O_3 は、前記ガラス結合剤の全重量に対して70～90重量%の量で存在することを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項 3】

前記ガラス結合剤は、ガラス結合剤の全重量%に対して、0～5%の BaO 、2～15%の B_2O_3 、0～3%の SiO_2 、0～1%の Al_2O_3 、8～20%の ZnO 、および70～90%の Bi_2O_3 を含むことを特徴とする請求項2に記載の方法。

20

【請求項 4】

前記ガラス結合剤の軟化点は、400～500の範囲内であることを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項 5】

前記非導電性黒色酸化物は、 $Cr-Fe-Co$ 型酸化物、 $Cr-Cu-Co$ 型酸化物、 $Cr-Cu-Mn$ 型酸化物、 Co_3O_4 、およびこれらの混合物から選択されることを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項 6】

前記ルテニウムをベースにしたポリ酸化物は、 $Bi_2Ru_2O_7$ 、 $Cu_xBi_{2-x}RuO_7$ 、 $GdBiRu_2O_7$ 、およびこれらの混合物から選択されることを特徴とする請求項1に記載の方法。

30

【請求項 7】

基板と前記黒色導電性組成物との間に形成された透明電極をさらに含むことを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項 8】

請求項1に記載の方法によって形成されたことを特徴とする黒色電極。

【請求項 9】

結晶化したガラス成分を含むことを特徴とする黒色電極。

【発明の詳細な説明】

40

【技術分野】

【0001】

本発明は、黒色導電性組成物、そのような組成物から作製された黒色電極、およびそのような電極を形成する方法を対象とし、より詳細には本発明は、交流プラズマディスプレイパネルデバイス(ADPDP)を含めたフラットパネルディスプレイの適用例における、そのような組成物、電極、および方法の使用を対象とする。本発明はさらに、ACPDPデバイスそのものを対象とする。

【背景技術】

【0002】

本発明の背景を、プラズマディスプレイパネル(PDP)の適用例に関して論じるが、

50

本発明は、一般に、フラットパネルディスプレイの適用例で有用であることが理解される。

【0003】

PDPは、典型的な場合、互いに対向するよう配置された前後1対の絶縁基板を含み、それによって複数のセルがディスプレイ要素として形成されているが、この要素のそれぞれは、一定間隔で支持された絶縁基板と、これら絶縁基板の間に配置されたセル障壁とで画定されたものであり、またこれら絶縁基板の内面には、電極間に挿入された誘電体を介して2つの交差する電極が配置され、交流電流を印加することによって複数のセルに放電を引き起こしている。この交流電流の印加によって、セル障壁の壁面に形成された蛍光スクリーンが発光し、透明絶縁基板（典型的な場合、前面ガラス基板またはプレートと呼ぶ）を通過した画像を表示する。 10

【0004】

PDP製造業者にとって関心ある1つの領域とは、消費者が見る最終的な画像に影響を及ぼす表示コントラストである。表示コントラストを改善するには、PDPデバイスの前面ガラス基板上に配置された電極および導体からの、外光の反射を低減させることが重要である。この反射の低減は、ディスプレイの前面プレートを通して見たときに、電極および導体を黒色にすることによって実現することができる。

【0005】

さらに、PDP製造業者にとって関心ある別の領域は、自然界の環境であり、従来技術のPDPデバイスの黒色導体組成物および黒色電極に含有される鉛およびカドミウムである。黒色導体組成物および電極中に含有される鉛およびカドミウムを低減させ、および/またはなくしながら、必要とされる組成物および電極の物理的および電気的性質を維持したままであることが望ましい。 20

【0006】

例えば、特許文献1およびその分割出願の特許文献2には、酸化ルテニウム、ポリ酸化ルテニウム、またはこれらの混合物から選択された少なくとも1種の物質からなる導電性粒子と無機結合剤とを含有する光形成黒色電極組成物と、そのような組成物を使用した黒色電極と、そのような黒色電極を使用したプラズマディスプレイパネルと、そのようなプラズマディスプレイパネルを作製するための方法とが開示されている。これらの参考文献は、鉛フリーの黒色導電性組成物を対象としていない。これらの参考文献には、組成物を焼結することによって得られる黒色電極の外見および強度などの性質、抵抗などの電気的性質、およびPDP電極に関するすべての性質のバランスについて、鉛フリー黒色導電性組成物の記述がない。 30

【0007】

特許文献3は、フォトリソグラフィおよび600よりも低い温度での焼成によって、広い面積に高精度の電極回路を容易に形成する、プラズマディスプレイパネル用の、アルカリで現像できる光硬化可能な導電性ペースト組成物を開示している。そのような組成物は、(A)メタクリル酸メチルとメタクリル酸および/またはアクリル酸とのコポリマーにアクリル酸グリシジルおよび/またはメタクリル酸グリシジルを添加することによって得られるコポリマー樹脂と、(B)光化学重合開始剤と、(C)光重合性モノマーと、(D)Au、Ag、Ni、およびAlから選択された少なくとも1種の導電性金属粉末と、(E)ガラスフリットと、(F)リン酸化合物とを含有する。特にこの文献には、好ましい主成分として酸化鉛を使用する、低融点ガラスフリットが記載されているが、鉛フリーの導電性組成物、特に黒色導電性組成物に関する記述はない。 40

【0008】

特許文献4は、アルカリで現像できる硬化可能な導電性ペースト組成物、すなわち焼成した後に基板に対して優れた接着性を示し、それと共に層同士を接着し、萎縮を抑え、フォトリソグラフィによって広い面積に高精度の導電性回路パターンを容易に形成し、かつプラズマディスプレイパネルの前面基板上に形成されたバス電極の下層電極回路を形成するのに特に有用な、アルカリで現像できる硬化可能な導電性ペースト組成物を開示してい 50

る。これらの組成物は、(A)カルボニル基含有樹脂と、(B)光重合性モノマーと、(C)光化学重合開始剤と、(D)シラノール基を含有する合成非晶質シリカ微粉末と、(E)導電性粉末と、必要な場合には(F)耐熱性黒色顔料と、(G)ガラスフリットと、(H)安定剤とからなる。特に、この文献には、好ましい主成分として酸化鉛を使用した低融点ガラスフリットに関する記述があるが、鉛フリーの導電性組成物、特に黒色導電性組成物に関する記述はない。

【0009】

特許文献5は、乾燥、露光、現像、および焼成に関するステップで、基板に対して優れた接着性をもたらす、かつ焼成した後に、十分な導電率および黒度の必要性を共に満足させる解像度をもたらす、光硬化可能な導電性組成物を開示しており、また、そのような組成物を使用して下層(黒色層)電極回路が形成されているプラズマディスプレイパネル(PDP)を開示している。この文献に記載されている組成物の、基本的な第1の実施形態は、(A)表面積と重量の比が $20\text{ m}^2/\text{g}$ であり、かつ酸化ルテニウムまたはその他のルテニウム化合物、銅-クロム黒色複合体酸化物、および銅-鉄黒色複合体酸化物から選択された少なくとも1種の物質を含有する、黒色導電性微粒子と、(B)有機結合剤と、(C)光重合性モノマーと、(D)光化学重合開始剤とを含有する。第2の実施形態は、上述の成分の他に(E)無機微粒子を含有する。この文献では、この組成物に関し、無機微粒子(E)が、必要に応じて軟化点が $400\sim 600$ のガラス粉末、導電性粉末、耐熱性黒色顔料、シリカ粉末などを含有する。しかし、この文献の組成物では、ガラス粉末が重要な成分ではなく、ガラス成分を添加したときであっても、酸化鉛は好ましい主成分

10

20

【0010】

特許文献6は、優れた貯蔵安定性を有し、乾燥、露光、現像、および焼成を行う種々のステップでの基板に対する優れた接着性および解像度をもたらす、かつ焼成した後の十分な黒度の必要性を共に満足させる、光硬化可能な導電性組成物を開示しており、また、そのような組成物を使用して下層(黒色層)電極回路が形成されているプラズマディスプレイパネル(PDP)を開示している。これら光硬化性樹脂組成物の基本的な第1の実施形態は、(A)四酸化三コバルト(Co_3O_4)黒色微粒子、(B)有機結合剤、(C)光重合性モノマー、および(D)光化学重合開始剤を含有する。第2の実施形態は、上述の成分の他に、(E)無機微粒子を含有する。この文献では、この組成物に関し、無機微粒子(E)が、必要に応じて軟化点が $400\sim 600$ のガラス粉末、導電性粉末、耐熱性黒色顔料、シリカ粉末などを含有する。しかしこの文献の組成物は、酸化ルテニウムなどの導電性材料を含有せず、ガラス粉末は本質的な成分ではない。ガラス成分を添加したときでさえ、酸化鉛が好ましい主成分であると言われ、鉛フリーの黒色導電性組成物に関する記述はない。

30

【0011】

特許文献7は、優れた貯蔵安定性を有し、乾燥、露光、現像、および焼成を行う種々のステップでの基板に対する優れた接着性および解像度をもたらす、かつ焼成した後の十分な導電率および黒度の必要性を共に満足させる、光硬化可能な導電性組成物を開示しており、また、そのような組成物を使用して下層(黒色層)電極回路が形成されているプラズマディスプレイパネル(PDP)を開示している。これら光硬化性樹脂組成物の基本的な第1の実施形態は、(A)無機結合剤で被覆された酸化ルテニウムまたは別のルテニウム化合物、銅-クロム黒色複合体酸化物、銅-鉄黒色複合体酸化物、酸化コバルトなどの黒色無機微粒子、(B)有機結合剤、(C)光重合性モノマー、および(D)光化学重合開始剤を含有する。この文献に記載される光硬化性組成物は、無機結合剤で被覆された黒色無機微粒子(A)を含有することを特徴とする。無機結合剤で被覆された黒色無機微粒子(A)は、無機微粒子および無機結合剤を融解させた材料を微粉砕することによって得られ、軟化点が $400\sim 600$ である無機結合剤と、酸化鉛を主成分として有するガラス粉末とが好ましいものであることが記載されているが、鉛フリーの黒色導電性組成物に関する記述はない。

40

50

【0012】

特許文献8(Thompsonプラズマ)は、金属粉末および無機化合物ベースの結合剤を含有するペーストを使用して電極を堆積するステップ、ならびに堆積した電極を焼結するステップを有する、プラズマディスプレイパネルの前面プレートを形成するための方法を開示している。この発明は、堆積した電極を焼結した後に結合剤が再結晶するように、無機化合物ベースの結合剤の組成および焼結条件を調節することを特徴とする。この参考文献の対象は鉛フリーの結合剤ではなく、電極を焼結するための温度が470を超えないことを特徴とする。また、この参考文献の目的は、基板の熱処理中に、黄色形成をなくすることでもある。

【0013】

特許文献9は、結合剤として働く結晶化ガラスフリットを使用することによって、焼結中にプリスタを防ぐことができる、Ag電極またはブラックストライプに使用される電極材料のタイプを開示している。この発明は、フッ素含有ガラスフリットを使用することを特徴とするが、この発明の対象は、鉛フリーのガラスフリットではない。したがって、やはり、鉛フリーの黒色電極の製造方法または鉛フリーの黒色電極そのものに関する記述はない。特に、鉛フリーの結晶質ガラス結合剤を含有する黒色電極の製造方法は、これらの参考文献に開示されていない。

【0014】

特許文献10は、結合剤として働く結晶化ガラスフリットを使用することによって、焼結中にプリスタを防ぐことができる、Ag電極またはブラックストライプに使用される電極材料のタイプを開示している。この発明は、鉛含有ガラスフリットを使用することを特徴とするが、この発明の対象は、鉛フリーのガラスフリットではない。この参考文献には、鉛フリーのガラスフリットについて記述されているが、鉛フリーのピスマスをベースにした結晶化ガラスフリットを使用する、鉛フリーの黒色導電性組成物、または前述の鉛フリーの黒色導電性組成物を使用する、鉛フリーの黒色電極に関する記述はない。

【0015】

特許文献11は、プラズマディスプレイ基板構造体のタイプと、その製造方法を開示している。基板上に電極および誘電体層が形成されている、プラズマディスプレイのこの基板構造体の場合、誘電体層は、低融点のガラス層によって形成され、電極は、結晶化ガラスを含有する金属層によって形成され、この電極と誘電体層とは同時に焼結される。この参考文献によれば、バス電極および黒色電極のスネーキング、切断、およびフローティングは、焼結回数を減少させることによって、また結晶化ガラスを使用することによって、防止することができる。しかし、結晶化ガラスの組成、含量などに関する詳細な記述はなく、その対象は、鉛フリーのガラス組成物ではない。さらに、結晶化ガラスの結晶化ピーク温度は560~590未満であることが開示されているが、具体的な温度についてはまったく開示されていない。

【0016】

【特許文献1】日本国特許出願公開第1998(特開平10)-73233号明細書

【特許文献2】日本国特許出願公開第2004-158456号明細書

【特許文献3】日本国特許第3510761号明細書

【特許文献4】日本国特許第3541125号明細書

【特許文献5】日本国特許第3479463号明細書

【特許文献6】日本国特許第3538387号明細書

【特許文献7】日本国特許第3538408号明細書

【特許文献8】日本国特許出願公表第2003-521092号明細書

【特許文献9】日本国特許出願公開第2002-367518号明細書

【特許文献10】日本国特許出願公開第2002-373592号明細書

【特許文献11】日本国特許出願公開第2003-223851号明細書

【特許文献12】米国特許第3583931号明細書

【特許文献13】米国特許第2760863号明細書

10

20

30

40

50

- 【特許文献14】米国特許第2850445号明細書
- 【特許文献15】米国特許第2875047号明細書
- 【特許文献16】米国特許第309796[原文のまま]号明細書
- 【特許文献17】米国特許第3074974号明細書
- 【特許文献18】米国特許第3097097号明細書
- 【特許文献19】米国特許第3145104号明細書
- 【特許文献20】米国特許第3427161号明細書
- 【特許文献21】米国特許第3479185号明細書
- 【特許文献22】米国特許第3549367号明細書
- 【特許文献23】米国特許第4162162号明細書
- 【特許文献24】米国特許第3380381号明細書
- 【特許文献25】米国特許第2927022号明細書
- 【特許文献26】米国特許第5032490号明細書
- 【特許文献27】国際公開第02/03766号パンフレット

10

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0017】

したがって本発明者等は、電極パターン特性、黒度、抵抗などを含めたすべての好ましい電極特性の、望ましいバランスを有する黒色電極を形成するために、フラットパネルディスプレイデバイスで使用される新規な黒色導電性組成物を提供することを望んでいた。さらに本発明者等は、そのような組成物およびそこから形成される鉛フリーの電極を提供することを望んでいた。さらに本発明者等は、そのような電極を含むフラットパネルディスプレイデバイスを提供することを望んでいた。

20

【課題を解決するための手段】

【0018】

本発明は、基板を供給するステップと、鉛フリーの黒色導電性組成物を供給するステップであって、この組成物の全重量%に対し、(a) RuO_2 、1種または複数の鉛フリーのルテニウムをベースにしたポリ酸化物、およびこれらの混合物から選択された4~30重量%の導電性金属酸化物、(b) 10~50重量%の鉛フリーのピスマスをベースにしたガラス結合剤、および(c) 0~30重量%の鉛フリーの非導電性黒色酸化物を含むものを供給するステップと、前記黒色導電性組成物を前記基板上に付着させるステップと、500~600の範囲の温度で焼結して、500~600の焼結範囲全体にわたり結晶化ガラス成分を含んでいる黒色電極を形成するステップとを含む、鉛フリーの黒色電極を形成する方法を対象とする。本発明はさらに、そのような方法によって形成された電極を対象とする。

30

【発明を実施するための最良の形態】

【0019】

本発明者等は、 RuO_2 、鉛フリーのルテニウムをベースにしたポリ酸化物、またはその混合物の導電性金属酸化物粒子、鉛フリーの非導電性黒色酸化物、および特定の鉛フリーのガラス結合剤を主成分として含む、黒色導電性組成物を使用して、優れた特性を有する鉛フリーの黒色電極を製造する方法を発見した。すなわち本発明は、鉛フリーの黒色導電性組成物を基板に付着させた後、500~600の範囲の温度で焼結を行うことによって、黒色電極を形成する方法に関する。この方法では、前述の黒色電極が、結晶化ガラス成分を含む結合剤を含有する。前述の黒色導電性組成物は、 RuO_2 、鉛フリーのルテニウムをベースにしたポリ酸化物、またはこれらの混合物の導電性金属酸化物粒子を、この組成物の全重量に対して4~30重量%の量で含有し、鉛フリーの非導電性黒色酸化物を、この組成物の全重量に対して0~30重量%の量で含有し、鉛フリーのピスマスをベースにしたガラス結合剤を、この組成物の全重量に対して10~50重量%の量で含有する。

40

【0020】

50

本発明の、鉛フリーのビスマスをベースにしたガラス結合剤は、少なくとも Bi_2O_3 、 ZnO 、および B_2O_3 を主成分として含み、 B_2O_3 は、このガラス成分の全重量に対して 70 ~ 90 重量% の量で存在する。

【0021】

本発明で使用される、前述の鉛フリーのビスマスをベースにしたガラス結合剤のガラス組成は、以下の範囲内であることが好ましい。

BaO : 0 ~ 5 重量%

B_2O_3 : 2 ~ 15 重量%

SiO_2 : 0 ~ 3 重量%

Al_2O_3 : 0 ~ 1 重量%

ZnO : 8 ~ 20 重量%

Bi_2O_3 : 70 ~ 90 重量%

10

【0022】

前述の、結晶化したビスマスをベースにするガラス結合剤の軟化点は、400 ~ 500 の範囲内にあることが好ましい。また、500 ~ 600 の範囲内のどの温度で焼成した後も、結合剤相には結晶相が存在しなければならない。

【0023】

本発明では、非導電性黒色酸化物は、 $\text{Cr}-\text{Fe}-\text{Co}$ 酸化物、 $\text{Cr}-\text{Cu}-\text{Co}$ 酸化物、 $\text{Cr}-\text{Cu}-\text{Mn}$ 酸化物、 Co_3O_4 、またはこれらの混合物であることが好ましい。本発明では、導電性黒色酸化物は、ルテニウムをベースにしたポリ酸化物であり、好ましくは $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Cu}_x\text{Bi}_{2-x}\text{RuO}_7$ 、 $\text{GdBiRu}_2\text{O}_7$ である。

20

【0024】

また本発明は、黒色導電性組成物を使用して製造された黒色電極も含む。

【0025】

本発明の方法は、接触抵抗（オーム抵抗）が低く、黒度が良好であり（低 L^* 値）、その他の電極特性のバランスが良好である、黒色電極を提供することができる。

【0026】

本発明の黒色電極は、結晶化ガラス成分を含む。結晶化成分は、その結晶質構造を、X線回折によって特定することができるものである。本発明では、ビスマスをベースにしたガラスが、結晶化ガラス成分を形成する。ビスマスをベースにしたガラスは、一部を結晶化することができる。前記ビスマスをベースにしたガラスを完全に結晶化する必要はない。

30

【0027】

本発明では、少なくとも1つの基板を使用し、この基板の上に黒色電極を形成する。必要なら、ITOなどで作製した透明電極を、基板と黒色電極との間に形成することもできる。導電性金属電極は、黒色電極上に形成することもできる。基板は、PDPの前面ガラス基板などの、透明ガラス基板である。

【0028】

黒色電極に使用される組成物について、以下に述べる。

【0029】

(A) 導電性金属酸化物粒子

本発明の黒色導電性組成物は、(a) 導電性金属酸化物（金属的な導電率を有する酸化物）（ RuO_2 および / またはポリ酸化ルテニウム、導電性成分として）を含む。ポリ酸化ルテニウムは、パイロクロール型であり、これは以下に示す一般式で表される、 Ru^{+4} 、 Ir^{+4} 、またはこれらの混合物（ M'' ）の多成分化合物である。

$(M_x\text{Bi}_{2-x})(M'_yM''_{2-y})\text{O}_{7-z}$

式中、 M は、イットリウム、タリウム、インジウム、カドミウム、鉛、銅、および希土類物質からなる群から選択され； M' は、白金、チタン、クロム、ロジウム、およびアンチモンからなる群から選択され； M'' は、ルテニウム、イリジウム、またはこれらの混合物であり； x は 0 ~ 2 であり、または $x = 1$ であり（1 価の銅に関し）； y は 0 ~ 0.5 で

40

50

あるが、M'がロジウムであり、あるいは白金、チタン、クロム、ロジウム、またはアンチモンの2つ以上である場合、yは0~1であり、またzは0~1であるが、Mが2価の鉛またはカドミウムである場合、この値は少なくとも約x/2に等しい。

【0030】

上述の、ルテニウムをベースにしたパイロクロール酸化物は、参照により本明細書に援用される特許文献12に、詳細に記載されている。

【0031】

鉛を含有するルテニウムをベースにしたパイロクロール酸化物は、鉛含有系が許容されるものである場合、本発明で使用することができる。そのような酸化物の例には、ルテニウム酸鉛 $Pb_2Ru_2O_6$ 、 $Pb_{1.5}Bi_{0.5}Ru_2O_{6.5}$ 、 $PbBiRu_2O_{6.75}$ が含まれる。しかし典型的な場合、電極組成物中の鉛含量を低下させなければならないので、これらの鉛含有酸化物は望ましくない。

10

【0032】

好ましいポリ酸化ルテニウムは、鉛フリーであり、ルテニウム酸ビスマス $Bi_2Ru_2O_7$ 、 $Cu_xBi_{2-x}RuO_7$ 、 $GdBiRu_2O_7$ 、およびこれらの混合物が含まれる。これらの材料は、精製された形で容易に入手可能であり、ガラス結合剤に対して悪影響がない。またこれらの材料は、空気中では1000まで安定であり、還元雰囲気中であっても比較的安定である。

【0033】

本発明の厚膜組成物は、Biベースのガラスフリットを利用するので、導電性酸化物成分としてのBiRuパイロクロールは、酸化物とフリットとの化学的適合性により、また酸化物成分の費用低下により、特に有用である。例えば、 RuO_2 は黒色導電性酸化物成分として機能するが、 RuO_2 中のRu含量は約70%であり、したがって非常に高価である。BiRuパイロクロールは、 RuO_2 の場合の半分である約30%のRu含量を有し、600より低い温度ではAgとの著しい化学反応を行わず、 RuO_2 およびRu以外の黒色顔料に比べ、ガラスに対して良好な濡れ性を有し、したがってBiRuパイロクロールは、好ましい鉛フリーの黒色導電性酸化物成分である。

20

【0034】

組成物全体に対する酸化ルテニウムおよび/またはパイロクロール酸化ルテニウムの含量は、3~50重量%であり、好ましくは6~30重量%であり、より好ましくは8~25重量%であり、最も好ましくは9~20重量%である。

30

【0035】

本発明の導電性金属酸化物の、表面積と重量との比は、2から $20\text{ m}^2/\text{g}$ の範囲内である。一実施形態では、この範囲は5から $15\text{ m}^2/\text{g}$ である。別の実施形態では、表面積と重量との比の範囲は6から $10\text{ m}^2/\text{g}$ である。

【0036】

本発明の黒色導電性組成物は、バス電極の2層構造中、黒色電極層に使用することができる。典型的な場合、バス電極は、導電性の高い金属層と、その下層(バス電極と透明基板との間)としての黒色電極とを含む。本発明の組成物は、そのような適用例に適切である。本発明の黒色電極層は、必要な成分として、上記(A)で述べたような導電性金属酸化物を含む。上記(A)の導電性金属酸化物の他に、黒色電極層は、以下の(B)で述べる導電性金属粒子を任意選択で含んでもよい。黒色電極層が(B)の導電性金属粒子を含む場合、単層構造を使用することができる(すなわち、導電性の高い導電性金属層と黒色電極層とを1つの層に組み合わせる)。

40

【0037】

(B)黒色導電性組成物の導電性金属粒子

上述のように、本発明の黒色組成物は、金、銀、白金、パラジウム、銅、およびこれらの組合せを含めた貴金属を、任意選択で含むことができる。事実上、球状粒子および薄片(ロッド、コーン、およびプレート)を含めた任意の形状の金属粉末を、本発明の組成物中に使用することができる。好ましい金属粉末は、金、銀、パラジウム、白金、銅、およ

50

びこれらの組合せを含む群から選択される。粒子は球状であることが好ましい。本発明の分散体は、粒径が $0.2\ \mu\text{m}$ 未満である導電性金属固形分を、かなりの量で含有すべきではないことがわかった。この小さいサイズの粒子が存在する場合、有機媒体の被膜またはその層を焼成して有機媒体を除去するときに、有機媒体の完全燃焼を適切に行うこと、ならびに無機結合剤および金属固形分の焼結を行うことは難しい。この分散体を、通常はスクリーン印刷によって付着される厚膜ペーストを作製するのに使用する場合、最大粒径は、スクリーンの厚さを超えるべきではない。導電性固形分の少なくとも80重量%が、 $0.5\sim 10\ \mu\text{m}$ の範囲に包含されることが好ましい。

【0038】

さらに、任意選択の導電性金属粒子の表面積と重量との比は、 $20\ \text{m}^2/\text{g}$ を超えないことが好ましく、 $10\ \text{m}^2/\text{g}$ を超えないことが好ましく、より好ましくは $5\ \text{m}^2/\text{g}$ を超えるものではない。 $20\ \text{m}^2/\text{g}$ よりも大きい表面積と重量との比を有する金属粒子を使用する場合、付随する無機結合剤の焼結特性は、悪影響を受ける。適切な燃焼を行うことは難しく、ブリスタが現れる可能性がある。

10

【0039】

必要ではないがしばしば、酸化銅を添加して接着性を改善させる。酸化銅は、粒径が好ましくは約 0.1 から 5 マイクロンに及ぶ微粉の形で存在すべきである。 Cu_2O として存在する場合、酸化銅は、組成物全体の約 0.1 から約3重量%を構成し、好ましくは約 0.1 から 1.0 重量%である。 Cu_2O の一部またはすべては、モル当量の CuO に代えることができる。

20

【0040】

(C) 非導電性酸化物

本発明で使用される黒色導電性組成物には、非導電性物質を添加することも可能である。市販されている無機黒色顔料を、好ましい非導電性酸化物として使用することができる。この例には、 $\text{Cr}-\text{Fe}-\text{Co}$ 酸化物、 $\text{Cr}-\text{Cu}-\text{Co}$ 酸化物、 $\text{Cr}-\text{Cu}-\text{Mn}$ 酸化物、 Co_3O_4 、またはこれらの混合物などの、非導電性黒色酸化物が含まれる。本発明で、非導電性物質の形状は、重要ではない。この分散体を使用して、通常はスクリーン印刷により付着される厚膜ペーストを調製する場合、最大粒径は、スクリーンの厚さを超えるべきではない。非導電性固体の少なくとも80重量%は、その粒径が $0.1\sim 1.0\ \mu\text{m}$ の範囲内であることが好ましい。全組成物中の非導電性固体の含量は、この組成物の全重量に対して $0\sim 30$ 重量%の範囲内であり、好ましくは $0\sim 15$ 重量%の範囲内である。

30

【0041】

(D) ガラス結合剤

本発明で使用されるガラス結合剤(「フリット」としても知られる)は、導電性および非導電性粒子の焼結を促進させる。本発明で使用されるガラス結合剤は、鉛を含有しない結晶化ガラス結合剤である。

【0042】

ガラス結合剤は、鉛フリーでありかつカドミウムフリーであるBiベースの非晶質ガラスである。その他の鉛フリー低融点ガラスは、PベースまたはZn-Bベースの組成物である。しかし、Pベースのガラスには良好な耐水性がなく、Zn-Bガラスは、非晶質状態で得ることが難しく、そのためBiベースのガラスが好ましい。Biガラスは、アルカリ金属を添加することなく比較的低い融点を有するように作製することができ、粉末を作製する際にほとんど問題はない。本発明では、Biベースのガラス、特に、下記の特定の組成を有する鉛フリーの結晶化可能なガラスが、最も好ましい。

40

(I) ガラス組成

BaO : $0\sim 5$ 重量%

B_2O_3 : $2\sim 15$ 重量%

SiO_2 : $0\sim 3$ 重量%

Al_2O_3 : $0\sim 1$ 重量%

50

ZnO : 8 ~ 20 重量%

Bi₂O₃ : 70 ~ 90 重量%

(II) 軟化点

400 ~ 500

この特許出願の明細書では、軟化点を、示差熱分析法 (DTA) によって測定する。

(III) 結晶化ガラス成分

結晶化ガラス相は、500 ~ 600 の範囲内の温度で焼成した後、結合剤中に存在しなければならない。

【0043】

この特許出願の明細書では、結晶化ガラス相は、X線回折によって容易に得ることができる。本発明のBiベースのガラスを500 ~ 600 の範囲の温度で焼結した場合、結晶を、X線回折によって観察することができる。

【0044】

本発明において、ガラス結合剤の組成、軟化点、および結晶化の挙動は、すべて、黒色電極の特性の良好なバランスが実現されることを確実にするための重要な特徴である。

【0045】

軟化点が400 よりも低い場合、ガラスの融解を引き起こすことはできるが、有機物質が分解し、そのため組成物中にプリスタが生ずる。したがって、ガラスの軟化点は > 400 であることが好ましい。一方、ガラスは、用いられる焼成温度で十分に軟化しなければならない。したがって軟化点は < 500 であるべきであり、軟化点が500 を超えた場合には、電極の剥離がその隅で生じ、抵抗などの性質が影響を受け、電極特性のバランスが損なわれる。

【0046】

本発明で使用されるガラス結合剤は、そのD₅₀ (すなわち粒子の1/2が、指定されたサイズよりも小さく、かつ粒子の1/2が、指定されたサイズよりも大きい点)が、Microtracにより測定したときに0.1 ~ 10 μmであることが好ましい。ガラス結合剤は、そのD₅₀が0.5 ~ 1 μmであることがより好ましい。通常、工業的に望ましいプロセスでは、ガラス結合剤は、酸化物、水酸化物、カーボネートなどの原材料を混合し融解し、さらに急冷し、機械的に微粉碎し(湿式、乾式)、次いで湿式微粉碎の場合には乾燥することによってカレットにすることにより調製する。その後、必要なら、分類を行って所望のサイズにする。本発明で使用されるガラス結合剤は、形成される黒色導電層の厚さよりも小さい平均粒径を有することが望ましい。

【0047】

ガラス結合剤の含量は、組成物の全重量に対して10 ~ 50 重量%の範囲内であることが好ましく、より好ましくは25 ~ 45 重量%の範囲内である。ガラス結合剤の割合を低下させると、基板に対する接着性は弱くなる。

【0048】

本発明の組成物は、有機化合物を含有することができる。本発明で使用される有機化合物には、有機ポリマー結合剤、光重合開始剤、光硬化性モノマー、有機媒体などが含まれる。これらについて、以下に説明する。

【0049】

(E) 有機ポリマー結合剤

ポリマー結合剤は、本発明の組成物で使用するのに重要である。ポリマー結合剤を選択するとき、水ベースの現像が可能であることを考慮に入れるべきである。解像度の高いポリマー結合剤を選択しなければならない。以下の結合剤は、これらの要件を満たす。言い換えれば、これらの結合剤は、(1) C₁ ~ C₁₀ アルキルアクリレート、C₁ ~ C₁₀ アルキルメタクリレート、スチレン、置換スチレン、またはこれらの組合せを含有する非酸性モノマーと、(2) ポリマーの全重量の少なくとも15 重量%の量でありかつエチレン系不飽和カルボン酸を含有する成分を有する酸性モノマーとから調製された、モノマーまたはインターポリマー(混合ポリマー)である。

10

20

30

40

50

【0050】

組成物中に酸性モノマー成分が存在することは、本発明の技術にとって重要である。その酸性官能基に応じて、現像は、炭酸ナトリウムを0.4重量%含有する水溶液などの塩基水溶液中で可能になる。酸性モノマーの含量が15%未満である場合、組成物は、塩基水溶液によって完全に洗い落とすことができない。酸性モノマーの含量が30%よりも高い場合、組成物の安定性は、現像条件下で乏しくなり、画像形成部分においてごく一部だけの現像が行われる。適正な酸性モノマーの例には、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、またはその他のエチレン系不飽和モノカルボン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、ビニルコハク酸、マレイン酸、またはその他のエチレン系不飽和ジカルボン酸、これらのヘミエステルと、場合によってはこれらの無水物およびこれらの混合物が含まれる。メタクリルポリマーは、低酸素雰囲気中でより清浄に燃焼することができるので、アクリルポリマーよりも好ましい。

10

【0051】

前述の非酸性モノマーが、前述のアルキルアクリレートまたはアクリルメタクリレートである場合、そのような非酸性モノマーの含量は、ポリマー結合剤の少なくとも50重量%であり、好ましくは70~75重量%である。非酸性モノマーがスチレンまたは置換スチレンである場合、そのような非酸性モノマーの含量はポリマー結合剤の[含量の]50重量%であり、一方、残りの50重量%は、無水マレイン酸のヘミエステルのような酸性無水物であることが好ましい。好ましい置換スチレンは、
-メチルスチレンである。

20

【0052】

好ましくはないが、ポリマー結合剤の非酸性部分は、ポリマーのアルキルアクリレート、アルキルメタクリレート、スチレン、または置換スチレンを置換するために、別の非酸性モノマーを約50重量%以下含有することができる。その例には、アクリロニトリル、酢酸ビニル、およびアクリルアミドが含まれる。しかしこの場合、完全燃焼はより難しくなるので、そのようなモノマーは、ポリマー結合剤の総量の約25重量%未満で使用する方が好ましい。結合剤は、前述の様々な条件を満足させることができる限り、単一のコポリマーまたはコポリマーの混合物にすることができる。前述のコポリマーの他に、少量のその他のポリマー結合剤を添加することも可能である。その例には、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブチレン、ポリイソブチレン、エチレン-プロピレンコポリマー、
およびその他のポリオレフィン、ならびにポリエチレンオキシド、およびその他の低級アルキレンオキシドポリマーが含まれる。

30

【0053】

これらのポリマーは、アクリルエステル重合の分野で一般に使用される溶液重合技術によって、製造することができる。

【0054】

典型的な場合、前述の酸性アクリルエステルポリマーは、以下のように製造することができる。
-または
-エチレン系不飽和酸(酸性モノマー)を、沸点が比較的低い(75~150)有機溶媒中で、1種または複数の種類の重合性ビニルモノマー(非酸性モノマー)と混合することにより、10~60%のモノマー混合物溶液を得る。次いで得られたモノマー混合物に重合触媒を添加して、重合を行う。次に、得られた混合物を、標準圧力下で溶媒の還流温度まで加熱する。重合反応が事実上終了した後、生成された酸性ポリマー溶液を室温まで冷却する。サンプルを回収し、ポリマーの粘度、分子量、および酸当量を測定する。

40

【0055】

前述の酸含有ポリマー結合剤は、その分子量が50000未満であることが好ましい。

【0056】

前述の組成物をスクリーン印刷によって塗布する場合、ポリマー結合剤のT_g(ガラス転移温度)は60を超えていくことが好ましい。

【0057】

50

有機ポリマー結合剤の含量は、通常、乾燥した光重合層の総量の5～45重量%の範囲内である。

【0058】

(F)光重合開始剤

望ましい光重合開始剤は、熱的に不活性であるが、185以下の温度の化学線で露光したときに、遊離化学基を生成することができる。そのような光重合開始剤には、共役炭素環中に2つの分子内環を有する化合物である、置換または非置換多核キノンが含まれる。その例には、9,10-アントラキノ、2-メチルアントラキノ、2-エチルアントラキノ、2-t-ブチルアントラキノ、オクタメチルアントラキノ、1,4-ナフトキノ、9,10-フェナントレンキノ、ベンゾ[a]アントラセン-7,12-ジオン、2,3-ナフトセン-5,12-ジオン、2-メチル-1,4-ナフトキノ、1,4-ジメチルアントラキノ、2,3-ジメチルアントラキノ、2-フェニルアントラキノ、2,3-ジフェニルアントラキノ、レテンキノ、7,8,9,10-テトラヒドロナフトセン-5,12-ジオン、および1,2,3,4-テトラヒドロベンゾ[a]アントラセン-7,12-ジオンが含まれる。その他の有用な光重合開始剤は、特許文献13に開示されている(しかし、これらのいくつかは、85という低温であっても熱的に活性であり、それらは、ベンゾインまたはピバロインなどのビシナルケタルドニルアルコール;ベンゾインのメチルおよびエチルエーテル、またはその他のアシロインエーテル;-メチルベンゾイン、-アリルベンゾイン、-フェニルベンゾイン、チオキサントンおよびその誘導体、ならびに水素供与体を含む炭化水素置換芳香族アシロインである。)

10

20

【0059】

光還元色素および還元剤は、開始剤として使用することができる。その例には、特許文献14、15、16、17、18、および19に開示されているもの、フェナジン、オキサジン、およびミヒラーケトン、エチルミヒラーケトン、ベンゾフェノンなどのキノ、ロイコ色素を含む水素供与体と共に形成された2,4,5-トリフェニルイミダゾイルダイマー、およびこれらの混合物が含まれる(特許文献20、21、および22に開示されている)。また、特許文献23に開示されている増感剤を、光重合開始剤および光重合抑制剤と共に使用することもできる。光重合開始剤または光重合開始剤系の含量は、乾燥した光重合層の総量に対して0.05～10重量%の範囲内である。

30

【0060】

(G)光硬化性モノマー

本発明で使用される光硬化性モノマー成分は、少なくとも1個の重合性エチレン基を有する少なくとも1種の付加重合性エチレン系不飽和化合物を含む。

【0061】

そのような化合物は、遊離基の存在に応じてポリマーの形成を引き起こすことができ、連鎖延長付加重合を行うことができる。モノマー化合物は、非気体形態を有し、すなわちこの化合物は、沸点が100よりも高く、可塑性を有機ポリマー結合剤にもたらしうことができる。

【0062】

単独で、またはその他のモノマーと組み合わせて使用することができる、好ましいモノマーには、t-ブチル(メタ)アクリレート、1,5-ペンタンジオールジ(メタ)アクリレート、(N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ヘキサメチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,3-プロパンジオールジ(メタ)アクリレート、デカメチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,4-シクロヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、2,2-ジメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、グリセロールジ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリセロールジ(メタ)アクリレート、グリセロールトリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、特許文献24に開示されてい

40

50

る化合物、2,2-ジ(p-ヒドロキシフェニル)-プロパンジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、ポリオキシエチル-1,2-ジ-(p-ヒドロキシエチル)プロパンジメタクリレート、ビスフェノールAジ-[3-(メタ)アクリロキシ-2-ヒドロキシプロピル]エーテル、ビスフェノールAジ-[2-(メタ)アクリロキシエチル]エーテル、1,4-ブタンジオールジ-(3-メタクリロキシ-2-ヒドロキシプロピル)エーテル、トリエチレングリコールジメタクリレート、ポリオキシプロピルトリメチロールプロパントリアクリレート、ブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,2,4-ブタンジオールトリ(メタ)アクリレート、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオールジ(メタ)アクリレート、1-フェニルエチレン-1,2-ジメタクリレート、ジアリルフマレート、スチレン、1,4-ベンゼンジオールジメタクリレート、1,4-ジイソプロペニルベンゼン、および1,3,5-トリイソプロペニルベンゼンが含まれる(この場合、「(メタ)アクリレート」には、「アクリレートおよびメタクリレート」が含まれる)。

10

【0063】

分子量が少なくとも300であるエチレン系不飽和化合物も使用することができる。その例には、 $C_2 \sim C_{15}$ アルキレングリコールまたはポリアルキレングリコールであって1~10個のエーテル結合を有するもの、あるいは特許文献25に開示されている化合物であって、例えば、付加重合性エチレン結合を有する化合物、特にその結合が末端基として存在する場合にその化合物から製造された、アルキレンまたはポリアルキレングリコールアクリレートなどが含まれる。

20

【0064】

その他の有用なモノマーは、特許文献26に開示されている。好ましいモノマーには、ポリオキシエチル化トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、エチル化ペンタエリスリトールアクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールモノヒドロキシペンタクリレート、および1,10-デカンジオールジメタクリレートが含まれる。

【0065】

その他の好ましいモノマーには、モノヒドロキシポリカプロラクトンモノアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート(分子量:約200)、およびポリエチレングリコールジメタクリレート(分子量:約400)が含まれる。不飽和モノマー成分の含量は、乾燥した光重合層の全重量に対して1~20重量%の範囲内にある。

30

【0066】

(H)有機媒体

有機媒体を使用する主な目的は、前述の組成物を微細に粉碎した固体分の分散体を、セラミックまたはその他の物質の表面に容易に塗布できるようにすることである。その結果、まず第1に有機媒体は、適正な安定性を維持しながら固体分を分散させることができるようにしなければならない。第2に、有機媒体の流動特性によって、その分散体に良好な被覆特性を与えなければならない。

【0067】

有機媒体の場合、溶媒成分は溶媒混合物でもよいが、ポリマーおよびその他の有機成分が完全に溶媒中に溶解することができるよう、適正に選択すべきである。選択された溶媒は、ペースト組成物中のその他の成分に対して不活性である(反応しない)べきである。選択された溶媒は、大気圧下で比較的低い温度で被覆した場合であっても、分散体から蒸発することができるように、非常に高い揮発性を有するべきである。溶媒は、印刷操作中に、通常室温で、スクリーン上でペーストを素早く乾燥させることができるような揮発性を有するべきである。ペースト組成物に使用される好ましい溶媒は、300よりも低い標準圧沸点を有し、好ましくは250よりも低い標準圧沸点を有する。そのような溶媒の例には、脂肪族アルコール、酢酸エステル、プロピオン酸エステル、または前述のアルコールのエステル;松脂、-または-テルピネオール、またはこれらの混合物、またはその他のテルピネン;エチレングリコール、エチレングリコールモノブチルエーテル

40

50

、ブチルセロソルブアセテート、またはエチレングリコールのその他のエステル；ブチルカルビトール、ブチルカルビトールアセテート、カルビトールアセテート、またはその他のカルビトールエステル；テキサノール（2，2，4-トリメチル-1，3-ペンタンジオールモノイソブチレート）、およびその他の適切な溶媒が含まれる。

【0068】

前述の成分の他に、以下の物質も、本発明の組成物に添加することができる。

【0069】

（I）追加の成分

分散剤、安定剤、可塑剤、離型剤、分散剤〔原文のまま〕、剥離剤、消泡剤、潤滑剤、およびこの分野で周知のその他の追加の成分も、組成物に添加することができる。適正な物質の一般例は、特許文献26に開示されている。 10

【0070】

応用および用法

前述の感光性物質を黒色導電性組成物に添加した場合、感光性組成物を調製することができる。黒色導電性感光性組成物は、スピンコート、ディップコート、またはその他の被膜コート技術を使用して、あるいはスクリーン印刷、化学エッチング、またはその他の従来のパターンニング技術を使用して、被膜として形成することができる。

【0071】

本発明の黒色導電性組成物を、導電性物質として使用する場合、その組成物は、誘電体層またはガラス基板（例えば、むき出しのガラスパネル）上に形成することができる。 20

【0072】

本発明の黒色導電性組成物は、感光性ポリマー層を使用して、厚膜の電氣的に機能するパターンをパターンニングするプロセスで、利用してもよい。例えば、参照により本明細書に援用するKeusseyanの特許文献27に記載されている。Keusseyanは、基板上に、電氣的に機能する性質を有するパターンを形成する方法について記述しており、この方法には、（a）基板上に配置された、粘着性表面を有する感光層を提供するステップと、（b）除去可能な支持体と、この支持体上に配置された少なくとも1層の厚膜組成物とを含む、転写シートを提供するステップと、（c）感光性の粘着性表面を画像通りに露光して、未露光の粘着性領域と露光済みの非粘着性領域とを有する画像形成された層を形成するステップと、（d）転写シートの厚膜組成物を、画像形成された層上に付着させるステップと、（e）転写シートを基板から引き離し、厚膜を、露光済みの非粘着性領域内の支持体上に実質的に残して、パターンニングされた厚膜組成物を形成するステップと、（f）パターンニングされた厚膜組成物を熱にかけ、それによってパターンニングされた物品を形成するステップとが含まれる。 30

【0073】

本発明の黒色導電性組成物を、導電性物質として使用する場合、これらの組成物は、誘電体層またはガラス基板（例えば、むき出しのガラスパネル）を含めた様々な基板上に形成することができる。

【0074】

本発明の組成物は、感光性物質が上に載っている透明基板上でパターンニングすることができ、透明基板（背面）から紫外線などで露光して、フォトマスクを形成することができる。 40

【0075】

フラットパネルディスプレイの適用例

本発明は、上記黒色導電性組成物から形成された黒色電極を含む。本発明の黒色電極は、フラットパネルディスプレイの適用例、特に、交流プラズマディスプレイパネルデバイスで使用することが好ましい。黒色電極は、デバイスの基板と導体電極アレイとの間に形成することができる。

【0076】

一実施形態では、本発明の電極は、以下に示すようにAC PDPの適用例で使用する 50

。本発明の組成物および電極は、その他のフラットパネルディスプレイの適用例で使用することができ、そのAC PDPデバイスに関する記述は、限定を意図するものではないことが理解される。交流プラズマディスプレイパネルで使用される、本発明の黒色電極の例について、以下に説明する。この記述には、基板と導体電極（バス電極）との間に黒色電極を含む2層電極が含まれる。また、交流プラズマディスプレイパネルデバイスを作製する方法についても、その概要を説明する。

【0077】

交流プラズマディスプレイパネルデバイスは、間隙を有する前面および背面の誘電体基板と、イオン化ガスが充填された放電空間内に、平行な第1および第2の電極複合体群を含む電極アレイとからなる。第1および第2の電極複合体群は、放電空間を中心に置いて、互いに直交するように向き合っている。ある特定の電極パターンは、誘電体基板の表面に形成され、誘電体物質を、誘電体基板の少なくとも片面の電極アレイ上に被覆する。このデバイスでは、少なくとも前面誘電体基板上の電極複合体に、同じ基板上のバス導体に接続された導体電極アレイ群が適合され、本発明の黒色電極は、上記基板と上記導体電極アレイとの間に形成される。

10

【0078】

図1は、AC PDPにおける本発明の黒色電極を示す。図1は、本発明の黒色電極を使用したAC PDPを示す。図1に示すように、AC PDPデバイスは、以下の構成要素を有する：ガラス基板（5）上に形成された下層透明電極（1）；透明電極（1）上に形成された黒色電極（10）（本発明の黒色導電性組成物を、黒色電極（10）に使用する）；黒色電極（10）上に形成されたバス電極（7）（バス電極（7）は、Au、Ag、Pd、Pt、およびCu、またはこれらの組合せから選択された金属からの導電性金属粒子を含有する、感光性の導電性組成物である（これについては以下でより詳細に説明する））。黒色電極（10）およびバス導体電極（7）は、パターンが形成されるように化学線画像通りに露光し、塩基性水溶液中で現像し、高温で焼成して有機成分を除去し、かつ無機物質を焼結する。黒色電極（10）およびバス導体電極（7）は、同一のまたは非常に類似した画像を使用してパターンニングする。最終的に、焼成された導電性の高い電極複合体が得られ、これは透明電極（1）の表面上で黒色に見えるものであり、前面ガラス基板上に置いた場合には、外光の反射が抑制される。

20

【0079】

この明細書で使用する「黒色」という単語は、白色のバックグラウンドに対して著しい視覚コントラストを示す暗色を意味する。したがって、この用語は、色が無い状態の黒に必ずしも限定されない。「黒度」の程度は、L値を決定するために比色計で測定することができる。L値は明度を表し、100が純白であり、0が純粋な黒である。図1には示されているが、以下に述べる透明電極は、本発明のプラズマディスプレイデバイスを形成する際に、必ずしも必要ではない。

30

【0080】

透明電極を使用する場合、イオンスパッタリングまたはイオンめっきなどの化学気相成長法または電着法によって透明電極（1）を形成するために、SnO₂またはITOを使用する。本発明における、透明電極の構成要素およびその形成方法は、当技術分野で周知の従来のAC PDP生産技術に関するものである。

40

【0081】

図1に示すように、本発明のAC PDPデバイスは、パターンニングされ焼成されたメタライゼーション上に誘電体被覆層（8）およびMgO被覆層（11）を有するガラス基板をベースにする。

【0082】

導体線は、その線幅が均一であり、穴が開いたり破れたりしておらず、線間で高い導電率、光学的明瞭度、および良好な透明度を有する。

【0083】

次に、PDPデバイスの前面プレートであるガラス基板上にある、任意選択の透明電極

50

上に、バス電極と黒色電極の両方を作製する方法を示す。

【0084】

図2に示すように、本発明の一実施形態の形成方法は、一連のプロセス((A)~(E))を含む。

【0085】

(A) ガラス基板(5)上で、当業者に知られている従来方法に従って SnO_2 またはITOを使用して形成された透明電極(1)上に、黒色電極を形成する感光性厚膜組成物層(10)を付着させ、次いでその厚膜組成物層(10)を、窒素または空気雰囲気中で乾燥させるプロセス。黒色電極組成物は、本発明の鉛フリーの黒色導電性組成物である(図2(A))。

10

【0086】

(B) 第1の付着された黒色電極組成物層(10)に、バス電極を形成するための感光性厚膜導電性組成物(7)を付着させ、次いでその厚膜組成物層(7)を、窒素または空気雰囲気中で乾燥する。感光性厚膜導電性組成物について、以下に示す(図2(B))。

【0087】

(C) 第1の付着された黒色電極組成物層(10)および第2のバス電極組成物層(7)を、これらの現像後に正確な電極パターンをもたらす露光条件を使用して、透明電極(1)と相関するよう配列させた黒色電極およびバス電極のパターンに対応した形状を有するフォトツールまたはターゲット(13)を通して、化学線(典型的な場合、紫外線源)で画像通りに露光する(図2(C))。

20

【0088】

(D) 0.4重量%の炭酸ナトリウム水溶液またはその他のアルカリ水溶液などの塩基性水溶液中で、第1の黒色導電性組成物層(10)および第2のバス電極組成物層(7)の露光した部分(10a、7a)を現像するプロセス。このプロセスは、層(10、7)の未露光部分(10b、7b)を除去する。露光した部分(10a、7a)は残存する(図2(D))。次いで現像後の生成物を乾燥する。

【0089】

(E) 次いでプロセス(D)の後、この部分品を、基板材料に応じて450~650の温度で焼成して、無機結合剤および導電性成分を焼結する(図2(E))。

【0090】

本発明では、ブラックストライプを使用することができる。ブラックストライプは、バス電極と同時に形成することができ、またはバス電極とは別に形成することができる。ブラックストライプをバス電極と同時に形成する場合、前記ブラックストライプは、黒色電極と同時に形成される。

30

【0091】

本発明の第2の実施形態の形成方法を、図3により以下に説明する。便宜上、図3の各部分ごとに割り当てられた番号は、図2と同じである。第2の実施形態の方法は、一連のプロセス(A'~H')を含む。

【0092】

A' . ガラス基板(5)上で、当業者に知られている従来方法に従い SnO_2 またはITOを使用して形成された透明電極(1)上に、黒色電極を形成する感光性厚膜組成物層(10)を付着させ、次いでこの厚膜組成物層(10)を、窒素または空気雰囲気中で乾燥させるプロセス。黒色電極組成物は、本発明の鉛フリーの黒色導電性組成物である(図3(A))。

40

【0093】

B' . 第1の付着された黒色電極組成物層(10)を、その現像後に正確な黒色電極パターンをもたらす露光条件を使用して、透明電極(1)に相関するよう配列させた黒色電極のパターンに対応した形状を有するフォトツールまたはターゲット(13)を通して、化学線(典型的な場合、紫外線源)で画像通りに露光する(図3(B))。

【0094】

50

C' . 層(10)の未露光部分(10b)を除去するため、0.4重量%の炭酸ナトリウム水溶液またはその他のアルカリ水溶液などの塩基性水溶液中で、第1の黒色導電性組成物層(10)の露光された部分(10a)を現像するプロセス(図3(C))。次いで現像後の生成物を乾燥する。

【0095】

D' . 次いでプロセス(C')の後、これらの部分品を、基板材料に応じて450~650の温度で焼成して、無機結合剤および導電性成分を焼結する(図3(D))。

【0096】

E' . 第1の感光性厚膜組成物層(10)の、焼成されパターニングされた部分(10a)による黒色電極(10a)に、バス電極を形成する感光性厚膜組成物層(7)を付着させ、次いで窒素または空気雰囲気中で乾燥するプロセス(図3(E))。感光性厚膜導電体組成物については以下に述べる。

【0097】

F' . 第2の付着されたバス電極組成物層(7)を、その現像後に正確な電極パターンをもたらす露光条件を使用して、透明電極(1)および黒色電極(10a)に相関するよう配列させたバス電極のパターンに対応した形状を有するフォトツールまたはターゲット(13)を通して、化学線(典型的な場合、紫外線源)で画像通りに露光する(図3(F))。

【0098】

G' . 層(7)の未露光部分(7b)を除去するため、0.4重量%の炭酸ナトリウム水溶液またはその他のアルカリ水溶液などの塩基性水溶液中で、第2のバス導電性組成物層(7)の露光された部分(7a)を現像するプロセス(図3(G))。次いで現像後の生成物を乾燥する。

【0099】

H' . 次いでプロセス(G)の後、これらの部分品を、基板材料に応じて450~650の温度で焼成して、無機結合剤および導電性成分を焼結する(図3(H))。

【0100】

第3の実施形態(図示せず)は、以下に示す一連のプロセス((i)~(v))を含む。

(i) 基板上に黒色電極組成物を載せるプロセス。この黒色電極組成物は、上述の、本発明の黒色導電性組成物である。

(ii) 基板上に感光性導電性組成物を載せるプロセス。この感光性導電性組成物については以下に述べる。

(iii) 化学線によって、黒色組成物および導電性組成物を画像通りに露光することにより、電極パターンを固定するプロセス。

(iv) 化学線で露光されていない領域を除去するため、塩基性水溶液によって、露光された黒色組成物および導電性組成物を現像するプロセス。

(v) 現像された導電性組成物を焼成するプロセス。

【0101】

次に、ACプラズマディスプレイパネルで本発明の黒色電極を使用する例について説明する。以下の説明は、黒色電極が基板と導電性金属電極(バス電極)との間に形成されている2層電極の例に基づく。図1に戻ると、前面ガラス基板(5)上に、黒色電極(10)およびバス電極(7)に関連して透明電極(1)を形成した後、前面ガラス基板アセンブリを誘電体層(8)で覆い、次いでMgO層(11)で被覆する。次に、前面ガラス基板(5)を背面ガラス基板(6)と組み合わせる。セル障壁4を背面ガラス基板6上に形成し、その内部に蛍光物質をスクリーンコーティングして、ディスプレイセルが示されるようにする。前面基板アセンブリ上に形成された電極は、背面ガラス基板上に形成されたアドレス電極と直交する。前面ガラス基板(5)と背面ガラス基板(6)との間に形成された放電空間をガラス封止剤で封止し、それと同時にその空間内に、放電ガス混合物を封入する。AC PDPデバイスはこのように組み立てられる。

10

20

30

40

50

【0102】

次に、バス電極用のバス導電性組成物について、以下に説明する。

【0103】

本発明で使用されるバス導電性組成物は、市販されている感光性の厚膜導電性組成物でよい。上述のように、バス導電性組成物は、(a) Au、Ag、Pd、Pt、およびCu、およびこれらの組合せから選択された少なくとも1種の金属の導電性金属粒子と、(b) 少なくとも1種の無機結合剤と、(c) 光開始剤と、(d) 光硬化性モノマーとを含む。本発明の一実施形態では、バス導電性組成物がAgを含む。

【0104】

導電相は、典型的な場合に粒径が0.05~20 μ m(ミクロン)の範囲内である銀粒子を、ランダムな形状または薄片形状で含む、上記組成物の主成分である。バス導電性組成物は、銀粒子を含む一実施形態に関連して本明細書に記載されているが、これは限定を意図するものではない。紫外線重合性媒体をこの組成物と一緒に使用する場合、銀粒子は、その粒径が0.3~10 μ の範囲内であるべきである。好ましい組成物は、厚膜ペースト全体に対して銀粒子を65~75重量%含有すべきである。

【0105】

またバス電極を形成するための銀導電性組成物は、Agの他に、必要に応じて、ガラス結合剤を0~10重量%、および/またはガラスもしくは前駆体を形成しない耐熱物質を0~10重量%を含有する。ガラス結合剤の例には、本発明の特許請求の範囲に記載されている鉛フリーのガラス結合剤が含まれる。ガラスおよび前駆体を形成しない耐熱物質は、例えば、アルミナ、酸化銅、酸化ガドリニウム、酸化タンタル、酸化ニオブ、酸化チタン、酸化ジルコニウム、コバルト鉄クロム酸化物、アルミニウム、銅、様々な市販の無機顔料などである。

【0106】

そのような主成分の他に、第2、第3、およびより多くの無機添加剤を添加する目的は、パターン形状の制御、焼成中の焼結の抑制または促進、接着性の保持、主な金属成分の拡散の制御、バス電極付近での変色の防止、抵抗の制御、熱膨張係数の制御、機械的強度の保持などを行うことである。タイプおよび量は、基本的な性能に著しい悪影響を及ぼさない範囲内で、必要に応じて選択する。

【0107】

さらに、銀導電性組成物は、上記粒状物質が分散している感光性媒体を、10~30重量%含有してもよい。そのような感光性媒体は、ポリメチルメタクリレート、および多官能性モノマー溶液でよい。このモノマーは、銀導電性組成物ペーストの調製中、および紫外線硬化前の印刷/乾燥プロセス中に、蒸発を最小限に抑えるために、揮発性が低いものから選択される。感光性媒体は、溶媒および紫外線開始剤を含有してもよい。好ましい紫外線重合性媒体には、95/5の比(重量ベース)であるメチルメタクリレート/エチルアクリレートをベースにしたポリマーが含まれる。上述の銀導電性組成物は、易流動性ペーストの場合に10~200 Pa \cdot sの粘度を有する。

【0108】

そのような媒体に適した溶媒は、ブチルカルビトールアセテート、Texanol(登録商標)、および α -テルピネオールであるが、これらに限定されない。役立てることができる追加の溶媒には、上記セクション(G)の有機媒体で列挙されたものが含まれる。そのような媒体は、分散剤、安定剤などで処理することができる。

【0109】

感光性の湿式現像可能なペーストの調製

(A) 有機物質の調製

溶媒とアクリルポリマーとを混合し、攪拌し、100 $^{\circ}$ Cに加熱して、結合剤ポリマーを完全に溶解した。得られた溶液を80 $^{\circ}$ Cに冷却し、残りの有機成分で処理し、攪拌してすべての固形分を完全に溶解し、325-メッシュフィルタスクリーンに通し、冷却した。

【0110】

10

20

30

40

50

(B) ペーストの調製

有機担体、1種または複数のモノマー、およびその他の有機成分を、黄色灯の下、混合容器内で混合することにより、ペーストを調製した。次いでこの有機成分の混合物に、無機物質を添加した。次いで無機粒子が有機物質に濡れるまで、組成物全体を混合した。この混合物に対し、3-ロールミルを使用して、ロールミリングを行った。得られたペーストを、得られたまま使用し、または635-メッシュフィルタスクリーンに通した。この時点で、ペーストの粘度を、最適な加工に最も適した粘度まで、担体または溶媒によって調節した。

【0111】

ペースト組成物の調製過程および部分品の調製中に夾雑な汚染があると、欠陥につながる。10
るので、そのようなペースト組成物の調製過程および部分品の調製中は夾雑な汚染が回避されるように注意を払った。

【0112】

(I) 2層試験部分品の調製

(1) 黒色電極の形成

片面に透明電極薄膜ITOが形成されているガラス基板(NEG製PP8ディスプレイ用ガラス基板)を、2×3インチのサイズに切断した。この表面に、約5.5cm²のパターンを有するスクリーンマスクを使用して、ペーストをスクリーン印刷した。本発明の黒色導電性ペーストを、380-メッシュポリエステルスクリーンを使用するスクリーン印刷によって、表面に前述の透明電極薄膜ITOが形成されているガラス基板上に付着させ20
た。生成物を、温風循環炉内で15分間、100で乾燥した。乾燥膜厚は、4~6μmの範囲内であった。

【0113】

(2) 導電性金属電極(バス電極)の形成

次に、光画像形成可能なAg導体ペーストを、380-メッシュポリエステルスクリーンを使用するスクリーン印刷によって付着させた。光画像形成可能なAg導体ペーストは、ピスマスをベースにしたガラスフリットBを2重量%、およびAg粉末(平均粒径:1.3~2.0μm)を65~75重量%含有する感光性Agペーストであった。

【0114】

生成物を、温風循環炉内で15分間、100で再び乾燥した。乾燥膜厚は、6~8μmの範囲内であった。その結果、2層構造の乾燥膜厚は、10~14μmの範囲内であった。30

【0115】

(3) 紫外線パターン露光

次いで2層構造を有する部分品を、平行紫外線源(小型紫外線露光機:I線(365nm))(照度:5~20mW/cm²;露光エネルギー:200mJ/cm²)で、フォトリソツールを通して露光した。

【0116】

(4) 現像

露光された部分品をコンベヤ上に置き、次いで現像剤溶液として0.4重量%の炭酸ナトリウム水溶液を入れた噴霧現像機に導入した。現像剤溶液の温度を30に維持し、10~20psiで噴霧した。この部分品を、TTC(Time to Clean(ペーストを洗い流すのに要する時間))の1.5倍の現像時間にかけた。現像された部分品を、強制空気流中で過剰な水を吹き飛ばすことにより乾燥した。40

【0117】

(5) 焼成

乾燥した部分品を、ベルト式炉(光洋サーモシステム(株)製)を使用して、全長1.5時間でありピーク温度が580(7分)の台形焼成プロフィールを使用することにより、または定められた温度で20分間の箱形プロフィール[†]により、空気雰囲気中で焼成した。

【0118】

(I I) 単層試験部分品の調製

(1) 単層の印刷および乾燥

ガラス基板 (N E G 製 P P 8 ディスプレイ用ガラス基板) を、 2 × 3 インチのサイズに切断した。この表面に、約 5.5 cm^2 のパターンを有するスクリーンマスクを使用して、ペーストをスクリーン印刷した。スクリーン印刷は、 380 - メッシュポリエステルスクリーンを使用して行った。この部分品を、温風循環炉内で 15 分間、 100 で乾燥した。乾燥膜厚は、 4 ~ 6 μm の範囲内であった。

【0119】

(2) 焼成

乾燥した部分品を、ベルト式炉 (光洋サーモシステム (株) 製) を使用して、全長 1 . 5 時間でありピーク温度が 580 (7 分) の台形焼成プロファイルを使用することにより、または定められた温度で 20 分間の箱形プロファイル[†]により、空気雰囲気中で焼成した。

【実施例】

【0120】

以下の適用実施例および対照例では、他に特に指定しない限り、構成成分の量を重量パーセント (重量 %) で表す。

【0121】

試験手順

以下の項目は、適用実施例および対照例に関して調べた。

【0122】

乾燥した黒色の厚さ

黒色電極の乾燥膜厚を、接触側面計を使用して、4つの異なる点で測定した。

【0123】

乾燥した A g / 黒色の厚さ

A g 電極を、黒色電極の乾燥被膜表面に被覆し、次いで乾燥した。A g / 黒色複合体層の乾燥膜厚を、上記黒色電極の場合と同じ方法を使用して測定した。

【0124】

A g / 黒色 2 層の L 値

焼成後、ガラス基板の背面から見た黒度を、機械的に測定した。黒度に関し、色 (L^*) は、光学センサ S Z、および色測定システム S 80 であって、Nippon Densohokyo Kogyo (日本電飾工業) 製のものを使用して測定し、このとき較正は、0 が純粋の黒であり 100 が純白である標準白色板を使用して行った。

【0125】

接触抵抗

接触抵抗は、以下のように測定した。電極構造は、図 4 に示すように、透明電極被膜 (I T O) で作製された第 1 の層と、黒色導電性組成物で作製された第 2 の層 (黒色電極) と、第 3 の層としての導電性金属電極 (主成分として A g を含有する) とからなっていた。この電極は、前記 (I) のステップ (1) ~ (5) に従って製造することができる。図 4 に示されるパターンでは、電極 A と B との間の抵抗を測定した。抵抗は、4 端子法と、A D V A N T E S T 社製の R 6 8 7 1 E とを使用して測定した。

【0126】

第 2 の層の黒色電極の比抵抗は、第 1 の層の透明電極および第 3 の層の導電性金属電極の比抵抗よりも高いので、第 2 の層の黒色電極の抵抗は、本質的にこの方法を使用して測定する。この抵抗測定値は、透明電極層と導電性金属電極層との間の電気接続 (黒色電極層を介する) がどの程度良好かを表す。このように測定された抵抗を、「接触抵抗」と呼ぶ。

【0127】

X 線回折分析

10

20

30

40

50

X R D 単層試験部分品 (黒色のみ)

ガラス基板 (N E G 製 P P 8 ディスプレイ用ガラス基板) を、2 × 3 インチのサイズに切断した。この表面に、約 5 . 5 c m² のパターンを有するスクリーンマスクを使用して、黒色導電性ペーストをスクリーン印刷した。スクリーン印刷は、380 - メッシュポリエステルスクリーンを使用して行った。この部分品を、温風循環炉内で15分間、100で乾燥した。乾燥膜厚は、4 ~ 6 μ m の範囲内であった。乾燥した部分品を、まず400でベルト焼成して、有機物質を除去し、次いで箱形炉内で、450、500、550、または600で焼成した。

【 0 1 2 8 】

X R D 2 層試験部分品 (黒色 + A g)

ガラス基板 (N E G 製 P P 8 ディスプレイ用ガラス基板) を、2 × 3 インチのサイズに切断した。この表面に、約 5 . 5 c m² のパターンを有するスクリーンマスクを使用して、A g 導電性ペーストをスクリーン印刷した。スクリーン印刷は、380 - メッシュポリエステルスクリーンを使用して行った。この部分品を、温風循環炉内で15分間、100で乾燥した。

10

【 0 1 2 9 】

次いでこの乾燥 A g 層上に、黒色導電性ペーストを、約 5 . 5 c m² のパターンを有するスクリーンマスクを使用してスクリーン印刷した。スクリーン印刷は、380 - メッシュポリエステルスクリーンを使用して行った。この部分品を、温風循環炉内で15分間、100で乾燥した。

20

【 0 1 3 0 】

乾燥した2層部分品を、まず400でベルト焼成して、有機物質を除去し、次いで箱形炉内で、450、500、550、または600で焼成した。

【 0 1 3 1 】

焼成後、この試験部分品をX線回折分析にかけて (理学電機 - R I N T 1 5 0 0 を使用する)、焼成後の電極層に結晶相が存在することを確認した。

【 0 1 3 2 】

導電性物質および非導電性物質が原因とされるこれらのX線回折ピークを排除した後、結合剤相中の結晶化レベルを、無 (すなわち、ガラス結合剤の結晶化が観察されない)、低 (すなわち、ガラス結合剤の結晶化が低レベルである)、中 (すなわち、ガラス結合剤の結晶化が中程度である)、および高 (すなわち、ガラス結合剤の結晶化が高レベルである) のいずれかであるか見極めた。結合剤の結晶化が高レベルであっても、非晶質ガラス相は残されたままであることに留意されたい。

30

【 0 1 3 3 】

次に、適用実施例および比較例について説明する。電極の製造条件は、(I) (1) ~ (5) および (I I) (1) ~ (2) で述べた通りである。

【 0 1 3 4 】

以下の表1 ~ 6 に列挙した成分を、以下の適用実施例で使用した。また、B i R u パイロクロア粉末 (R u 混合物 A ; 比表面積 : 1 1 m² / g) を、ポリ酸化ルテニウムとして使用し、C r - F e - C o 酸化物を黒色粉末 A として使用した。

40

【 0 1 3 5 】

【表 1】

表 1 : 重量%で表した全有機結合剤組成物中の有機結合剤組成物

有機結合剤	重量%	
	有機結合剤A	有機結合剤B
溶媒A	46.50	55.10
アクリル樹脂A	34.80	36.20
開始剤A		2.60
開始剤B	8.80	2.30
開始剤C	8.30	2.20
抑制剤A	0.06	0.07
樹脂B	1.50	1.50
合計	100.0	100.0

10

20

30

40

50

【表 2】

表 2
黒色ペーパースト用ビヒクル

	重量%
黒色ペーパースト用ビヒクル	
有機結合剤A	18.00
有機結合剤B	18.00
モノマーA	7.90
溶媒A	5.50
有機添加剤A	1.00
有機添加剤B	0.20
合計	50.60

10

20

30

40

【表 3】

表 3
A g ペースト用ビヒクル

A g ペースト用ビヒクル 有機結合剤B	重量%
モノマーA	19.00
	TMPEOTA (トリメチロールプロパンエトキシトリアクリレート)
有機添加剤A	0.20
有機添加剤B	0.20
溶媒A	3.00
合計	26.50

【 0 1 3 8 】

10

20

30

40

【表 4】

表 4

Ag ペースト配合表

Ag ペースト配合表					
重量%					
ペースト名	Ag-1	Ag-2	Ag-3	Ag-4	Ag-5
Ag粉末A	71.0	69.0	69.0	69.0	69.0
BiフリットB	2.5		3.0		3.0
BiフリットA		3.0		3.0	
黒色粉末A				1.0	1.0
Agペースト用ビヒクル	26.5	28.0	28.0	27.0	27.0
合計	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

10

【 0 1 3 9 】

【表 5 - 1】

表 5-1
黒色ペースト配合表

ペースト名	黒色-1	黒色-2	黒色-3	黒色-4	黒色-5	黒色-6	黒色-7	黒色-8	黒色-9	黒色-10	黒色-11	黒色-12
黒色用ビヒクル	50.6	51.0	51.0	52.9	55.6	52.6	57.1	55.3	55.6	50.2	50.2	50.2
PbフリットA					29.7							
PbフリットB							27.8	30.1				
PbフリットC												
PbフリットD									29.7			
BiフリットA	35.8											
BiフリットB				33.1								
BiフリットC			35.5							36.0	27.0	18.0
BiフリットD		35.5									9.0	18.0
BiフリットE						33.6						
Ru混合物A	6.9	6.9	6.9	7.1	7.5	7.1	7.7	7.4	7.5	7.8	7.8	7.8
黒色粉末A	6.6	6.6	6.6	6.8	7.2	6.8	7.4	7.1	7.2	6.0	6.0	6.0
合計	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

10

20

30

40

50

【表 5 - 2】

表 5 - 2
黒色ペースト配合表

ペースト名	黒色-13	黒色-14	黒色-15	黒色-16	黒色-17	黒色-18	黒色-19	黒色-20	黒色-21	黒色-22	黒色-23
黒色用ビヒクル	50.2	50.2	51.3	51.2	51.0	50.8	50.5	50.8	50.7	50.6	50.3
PbフリットA											
PbフリットB											
PbフリットC											
PbフリットD											
BiフリットA											
BiフリットB			16.4	16.1	15.8	15.3	14.8	8.1	8.0	7.8	
BiフリットC	9.0										26.7
BiフリットD	27.0	36.0	18.2	17.9	17.6	17.0	16.4	27.0	26.6	26.2	8.2
BiフリットE											
Ru混合物A	7.8	7.8	7.4	8.1	8.8	10.2	11.6	7.3	8.0	8.7	9.8
黒色粉末A	6.0	6.0	6.8	6.8	6.8	6.7	6.7	6.7	6.7	6.7	5.1
合計	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

【表 6】

表 6 : 重量%で表した全ガラス組成物中のガラス組成

ガラス名	Biフリット A	Biフリット D	Biフリット C	Biフリット B	Biフリット E	Pbフリット B	Pbフリット C	Pbフリット A	Pbフリット D
Pb0						67.5	62.06	70	69
Bi ₂ O ₃	69.82	71.8	76	56.8	58.8				
SiO ₂	7.11	1.0	0.5	18.2	16.2	27.5	30.81	15	18
Al ₂ O ₃	2.13	0.5	0.5	2.3	2.3		2.57		
B ₂ O ₃	8.38	9.6	7.5	9.1	9.1	3	1.84	15	13
CaO	0.53								
ZnO	12.03	14.4	15	12.7	12.7		2.72		
BaO		2.9	0.5	0.9	0.9				
MgO						2			
合計	100	100	100	100	100	100	100	100	100
平均粒径 (um) [μm]	0.9	0.6	0.7	0.9	0.9	0.8	0.9	1	1
軟化点 (DTA)	500	449	425	568	556	553	597	464	491
DTA結晶化ピーク 基準値			597						

適用実施例 1 および比較例 1 ~ 4

Ru 混合物 A および黒色粉末 A を、種々のガラス粉末と混合して、表 7 に列挙するペースト組成物を製造した。前述の操作 (I) および (II) を実施して、各適用実施例および対照例ごとに試験サンプルを製造した。

【 0 1 4 3 】

【表 7】

表 7：重量%で表した全組成物中の黒色組成物

	対照例 1	対照例 2	実施例 1	対照例 3	対照例 4
Agペースト	Ag-1				
ペースト名	黒色 1 (重量%)	黒色 2 (重量%)	黒色 3 (重量%)	黒色 4 (重量%)	黒色 5 (重量%)
黒色ペースト用ビヒクル	50.6	51.03	51.0	52.9	55.6
Pbフリット A					29.7
Biフリット A	35.8				
Ru混合物 A	6.9	6.9	6.9	7.1	7.5
Biフリット B				33.1	
Biフリット C			35.5		
Biフリット D		35.5			
黒色粉末 A	6.6	6.6	6.6	6.8	7.2
合計	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

10

20

【 0 1 4 4 】

結果

結果を表 8 に示す。

【 0 1 4 5 】

【表 8】

表 8

	対照例1	対照例2	実施例1	対照例3	対照例4
	BiRu	BiRu	BiRu	BiRu	BiRu
導電性	5.1	4.9	4.9	4.9	4.9
乾燥後の黒色の厚さ/ μm [μm]	11.7	11.0	10.5	11.9	11.0
乾燥後のAg/黒色の厚さ/ μm	6.6	6.1	5.6	7.0	6.1
計算された乾燥後のAgの厚さ/ μm	6.6	6.9	6.7	6.5	7.3
TTC (秒)	10.6	6.9	6.5	10.6	9.5
ITO上のAg/黒色に関するし色	13.8	7.7	8.1	10.2	5.6
1回焼成した後のオーム抵抗 (Ω)	64.7	85.4	18.7	27.1	17.0
2回焼成した後のオーム抵抗 (Ω)	336.6	259.7	30.4	101.6	87.9
3回焼成した後のオーム抵抗 (Ω)					
XRD-結晶のレベル					
XRD 400°Cで焼成した2層	無	無	無	無	無
XRD 450°Cで焼成した2層	無	中	中	無	無
XRD 500°Cで焼成した2層	無	中	中	無	無
XRD 550°Cで焼成した2層	中	中	中	中	無
XRD 600°Cで焼成した2層	高	無	中	高	無
XRD 400°Cで焼成した黒色のみ	無	無	無	無	無
XRD 450°Cで焼成した黒色のみ	無	無	中	無	無
XRD 500°Cで焼成した黒色のみ	無	中	中	無	無
XRD 550°Cで焼成した黒色のみ	中	低	中	無	無
XRD 600°Cで焼成した黒色のみ	高	無	中-低	低	無

10

20

30

40

50

前述の適用実施例および対照例からわかるように、本発明の鉛フリーの黒色導電性組成物は、所望の特徴を、黒色電極特性の良好なバランスと共に維持することができる。特に、適用実施例 1 では、繰り返し焼成した後の接触抵抗（表 8 のオーム抵抗）が最低であり、L 値も最低である。

【0147】

X 線回折の結果

実施例 1 のみが、許容される電極性能を、特に低いオーム抵抗で示している。

【0148】

実施例 1 は、500、550、および 600 で焼成した後、結合剤相に存在する結晶を有し、すなわち結晶は、500 から 600 までの全範囲にわたって存在する。

10

【0149】

実施例 1 は、本発明の範囲内に明らかに包含される。

【0150】

対照例のすべては、許容できないオーム抵抗を有している。いくつかの対照例は、いくつかの特定の温度で焼成した後に、結合剤相に存在する結晶を有するが、これらは、500 から 600 の間のすべての温度で結合剤相中に結晶を有しておらず、したがって本発明の範囲に包含されない。

【0151】

適用実施例 2 ~ 4 および対照例 5 ~ 12

黒色ペースト 3 (Bi フリット C をベースにする) の接触抵抗性能の再現性を評価するために、黒色ペースト 3 を、さらに 3 種の Ag ペースト (Ag - 2、Ag - 3、および Ag - 4、それぞれ実施例 2、3 および 4) との 2 層構造において試験をした。実施例 2 ~ 4 では、プロフィールの長さを 2.5 時間に延ばした (これに対し実施例 1 では 1.5 時間)。

20

【0152】

比較のため、黒色ペースト 1、2、4、および 5 (上記対照例 1 ~ 4 で使用) と黒色ペースト 6 (Bi フリット E をベースにする) も含めた (対照例 5 ~ 12)。

【0153】

結果

結果を表 9 に示す。

30

【0154】

【表 9 - 1】

表 9 - 1

セットNo.		対照例 5	対照例 6	実施例 2	対照例 7	対照例 8
Agペースト: Aa-2						
Ag詳細: Ag 69重量%						
BiフリットA: 3重量%						
黒色ペースト		黒色-1	黒色-2	黒色-3	黒色-6	黒色-4
黒色詳細		Bi フリット A	Bi フリット D	Bi フリット C	Bi フリット E	Bi フリット B
オームR @580C×2.5時間	焼成 ×1	25	14	19	35	28
	焼成 ×2	100	37	26	264	170
	焼成 ×3	684	74	24	184	274

40

【0155】

50

【表 9 - 2】

表 9 - 2	対照例9	実施例3	対照例10	対照例11	対照例12	実施例4
セットNo.		Ag-3			Ag-4	
Agペースト						
Ag詳細	Ag: 69重量% BiフリットB: 3重量%				Ag: 69重量% BiフリットA: 3重量% 黒色粉末A: 1重量%	
黒色ペースト	黒色-1	黒色-3	黒色-6	黒色-4	黒色-1	黒色-3
黒色詳細	BiフリットA	BiフリットC	BiフリットE	BiフリットB	BiフリットA	BiフリットC
オームR @580C × 2.5時間	47	17	46	31	23	18
焼成 × 1	151	30	370	355	126	23
焼成 × 2	585	49	180	491	517	22
焼成 × 3						

10

20

30

40

50

2層試験で使用されるAg導体とは無関係に、黒色ペースト3(BiフリットCをベースにする)のオーム抵抗性能は、焼成プロファイルがより長い場合であっても良好である。

【0157】

その他のBiフリットをベースにする黒色ペーストは、不十分なオーム抵抗性能を一貫して示している。

【0158】

適用実施例5～11および対照例13～15

実施例5～11および対照例13～15の目的は、許容されるオーム抵抗性能を黒色ペースト組成物に与えるために、Bi-フリットC(上記実施例1～4で十分に機能する)をBi-フリットD(上記対照例で十分に機能しない)と配合することができるかどうか調査することであった。

10

【0159】

実施例5～11および対照例13～15は、1.5時間の長さのプロファイルを使用して焼成した。

【0160】

結果

結果を表10に示す。

【0161】

【表 10】

セットNo.	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	対照例13	実施例9	実施例10	実施例11	対照例14	対照例15
Ag	Ag-5									
Ag詳細	Ag: 69重量% BiフリットB: 3重量% 黒色粉末A: 1重量%									
黒色	黒色-10	黒色-11	黒色-12	黒色-13	黒色-14	黒色-10	黒色-11	黒色-12	黒色-13	黒色-14
黒色詳細	Bi フリットC 100 Bi フリットD 0	Bi フリットC 75 Bi フリットD 25	Bi フリットC 50 Bi フリットD 50	Bi フリットC 25 Bi フリットD 75	Bi フリットC 0 Bi フリットD 100	Bi フリットC 100 Bi フリットD 0	Bi フリットC 75 Bi フリットD 25	Bi フリットC 50 Bi フリットD 50	Bi フリットC 25 Bi フリットD 75	Bi フリットC 0 Bi フリットD 100
抵抗率/5 μm^2 でのm Ω	6.7	6.9	6.7	7.4	7.1	7.0	7.0	7.3	7.1	7.5
オームR	7	7	7	7	7	7	7	7	6	6
焼成×1	11	15	20	32	43	13	12	24	55	76
焼成×2	14	20	28	32	51	16	16	30	143	173
焼成×3	4.3	4.3	4.0	4.0	4.1	4.3	4.3	4.0	4.0	4.1
乾燥後の黒色厚さ/ μm	9.8	10.0	9.8	9.6	10.0	10.0	10.0	9.7	9.6	9.5
乾燥後のAg/黒色厚さ/ μm	3.8	4.0	3.5	4.0	3.9	3.7	3.6	3.6	3.9	3.5
焼成後の厚さ/ μm	2.1	1.6	1.5	1.7	1.9	2.0	1.9	2.0	1.5	1.8
ITO上のAg/黒色に関するL色	7.9	7.7	8.2	8.0	7.8	6.5	6.4	6.9	7.0	6.4

10

20

30

40

50

表10の結果は、BiフリットDとBiフリットCとのブレンドからなる黒色ペーストが、特にBiフリットCのレベルが高い場合に、許容されるオーム抵抗性能を与えることができることを示す。

【0163】

対照例17～24の目的は、BiフリットBをBiフリットDとブレンドすることによって、許容されるオーム抵抗性能を有する黒色ペースト組成物を得ることができるかどうか（すなわち、個別に使用した場合に黒色ペーストに良好な性能をもたらさない2種のフリットは、これらを混合した場合に十分機能することができるのか）、調査することであった。

【0164】

対照例17～24を、1.5時間の長さのプロファイルを使用して焼成した。

【0165】

結果

結果を表11に示す。

【0166】

【表 1 1】

表 1 1

セットNo.	対照例17	対照例18	対照例19	対照例20	対照例21	対照例22	対照例23	対照例24
Ag	Ag-4							
Ag 詳細	Ag: 69重量%、BiフリットA: 3重量%、黑色粉末A: 1重量%							
黑色	黑色-15	黑色-16	黑色-17	黑色-18	黑色-19	黑色-20	黑色-21	黑色-22
	BiフリットB BiフリットD 混合物1	BiフリットB BiフリットD 混合物1	BiフリットB BiフリットD 混合物2	BiフリットB BiフリットD 混合物3	BiフリットB BiフリットD 混合物4	BiフリットB BiフリットD 混合物5	BiフリットB BiフリットD 混合物6	BiフリットB BiフリットD 混合物7
抵抗率/5 μm^2 でのm Ω	7.6	7.2	7.2	7.6	7.5	6.6	7.6	7.4
オームR	11	9	8	7	7	9	8	7
	234	NA	156	116	99	160	168	154
	762	NA	490	591	477	388	366	403
乾燥後の黑色厚さ/ μm	4.0	4.0	4.0	3.9	4.0	4.0	4.0	4.0
乾燥後のAg/黑色厚さ/ μm	10.0	9.9	9.8	9.8	9.9	9.8	9.8	9.8
焼成後の厚さ/ μm	4.1	4.0	4.4	4.4	4.6	4.2	4.1	4.1
エッジカール/ μm	1.7	2.4	1.9	2.9	2.9	2.7	2.5	2.6
ITO上のAg/黑色に関するL色	10.8	10.2	10.1	10.0	9.4	10.1	10.0	9.6

BiフリットBとBiフリットDとのブレンドによって、不十分な性能が一貫してもたらされる。

【0168】

適用実施例12～14では、黒色電極の膜厚を変化させることによる影響について、評価した。これらの実施例では、乾燥後の膜厚を3～5 μm に変化させた。得られた結果を表12に示す。

【0169】

【表12】

表12

セットNo.	実施例12	実施例13	実施例14
Ag	Ag-1		
黒色	黒色-23		
黒色詳細	BiフリットC + B混合物		
乾燥後の黒色厚さ	薄膜	標準	厚膜
乾燥後の黒色厚さ/ μm	3.0	4.0	5.0
乾燥後のAg/黒色厚さ/ μm	8.1	9.0	10.5
抵抗率/ $5\mu\text{m}^2$ での $\text{m}\Omega$	9.0	9.1	8.7
オームR	焼成×1	4.3	5.2
	焼成×2	11.2	10.5
	焼成×3	18.0	15.8
焼成後の厚さ/ μm	3.7	3.8	4.1
エッジカール/ μm	1.0	1.5	1.2
ITO上のAg/黒色に関するL色	12.5	5.1	4.0

10

20

【0170】

接触抵抗性能は、黒色層の厚さとは無関係に維持される。

【図面の簡単な説明】

【0171】

【図1】本発明の一実施形態により準備された、AC PDPデバイスの概略を示す、拡大斜視図である。

30

【図2a】同じガラス基板上に、バス電極と、前記バス電極と透明電極との間に位置決めされた相互接続電極とを作製する方法の、一連のプロセス中、黒色電極形成のため、感光性厚膜組成物層を付着させるステップを示す図である。

【図2b】同じガラス基板上に、バス電極と、前記バス電極と透明電極との間に位置決めされた相互接続電極とを作製する方法の、一連のプロセス中、バス電極形成のため、感光性厚膜導電性組成物を付着させるステップを示す図である。

【図2c】同じガラス基板上に、バス電極と、前記バス電極と透明電極との間に位置決めされた相互接続電極とを作製する方法の、一連のプロセス中、露光した電極パターンを固着させるステップを示す図である。

40

【図2d】同じガラス基板上に、バス電極と、前記バス電極と透明電極との間に位置決めされた相互接続電極とを作製する方法の、一連のプロセス中、現像ステップを示す図である。

【図2e】同じガラス基板上に、バス電極と、前記バス電極と透明電極との間に位置決めされた相互接続電極とを作製する方法の、一連のプロセス中、焼成ステップを示す図である。

【図3a】同じガラス基板上に、バス電極と、前記バス電極と透明電極との間に位置決めされた相互接続電極とを作製する方法の、一連のプロセス中、黒色電極形成のため、感光性厚膜組成物層を付着させるステップを示す図である。

【図3b】同じガラス基板上に、バス電極と、前記バス電極と透明電極との間に位置決め

50

された相互接続電極とを作製する方法の、一連のプロセス中、露光した電極パターンを固着するステップを示す図である。

【図 3 c】同じガラス基板上に、バス電極と、前記バス電極と透明電極との間に位置決めされた相互接続電極とを作製する方法の、一連のプロセス中、現像ステップを示す図である。

【図 3 d】同じガラス基板上に、バス電極と、前記バス電極と透明電極との間に位置決めされた相互接続電極とを作製する方法の、一連のプロセス中、焼成ステップを示す図である。

【図 3 e】同じガラス基板上に、バス電極と、前記バス電極と透明電極との間に位置決めされた相互接続電極とを作製する方法の、一連のプロセス中、バス電極形成のため、感光性厚膜導電性組成物を付着させるステップを示す図である。

【図 3 f】同じガラス基板上に、バス電極と、前記バス電極と透明電極との間に位置決めされた相互接続電極とを作製する方法の、一連のプロセス中、第 2 のバス電極組成物層を画像通りに露光することによって、電極パターンを固着させるステップを示す図である。

【図 3 g】同じガラス基板上に、バス電極と、前記バス電極と透明電極との間に位置決めされた相互接続電極とを作製する方法の、一連のプロセス中、現像ステップを示す図である。

【図 3 h】同じガラス基板上に、バス電極と、前記バス電極と透明電極との間に位置決めされた相互接続電極とを作製する方法の、一連のプロセス中、焼成ステップを示す図である。

【図 4 a】オーム抵抗を測定するための電極パターンを示す図である。

【図 4 b】オーム抵抗を測定するための電極パターンを示す図である。

【符号の説明】

【 0 1 7 2 】

- 1 透明電極
- 2 アドレス電極
- 3 蛍光材料
- 4 セル障壁
- 5 前面ガラス基板
- 6 背面ガラス基板
- 7 バス導体電極
 - 7 a 露光部分
 - 7 b 未露光部分
- 8 誘電体層
- 9 保護 MgO 層
- 10 黒色電極 (感光性厚膜電極層)
 - 10 a 露光部分
 - 10 b 未露光部分
- 11 MgO 層
- 13 フォトツール (ターゲット)

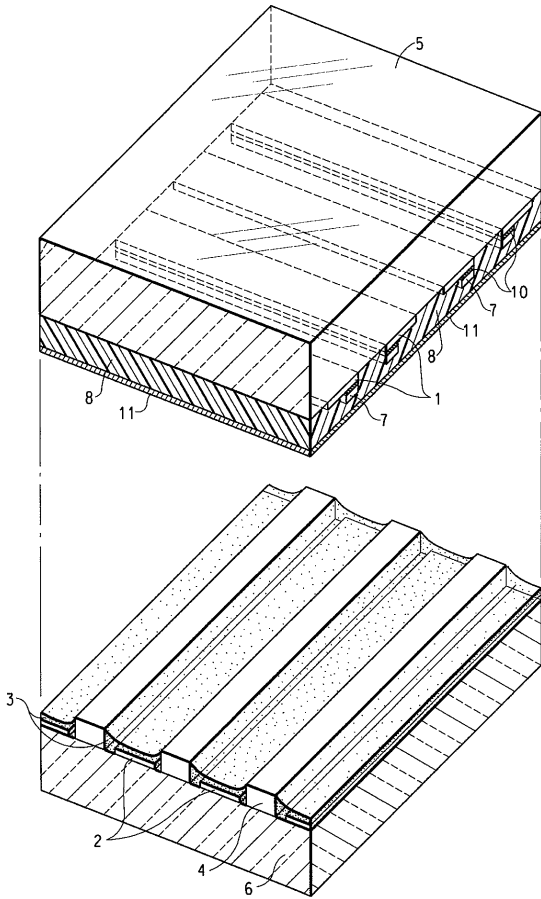
10

20

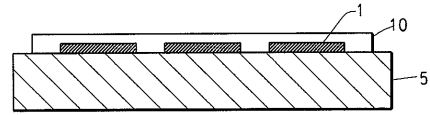
30

40

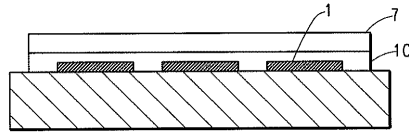
【 図 1 】



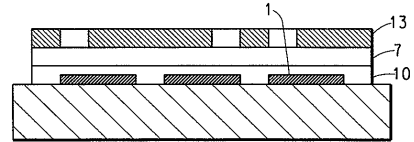
【 図 2 a 】



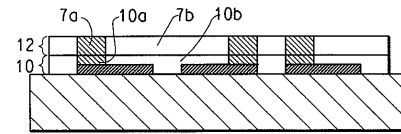
【 図 2 b 】



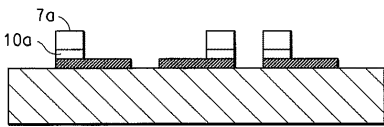
【 図 2 c 】



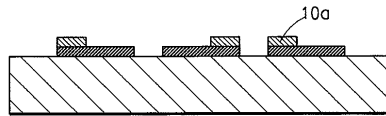
【 図 2 d 】



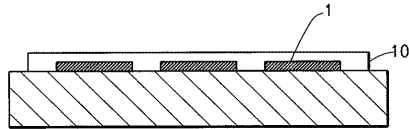
【 図 2 e 】



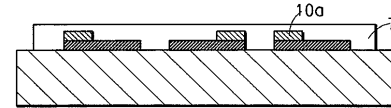
【 図 3 d 】



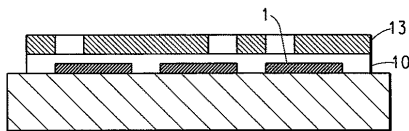
【 図 3 a 】



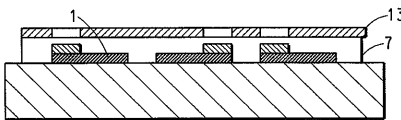
【 図 3 e 】



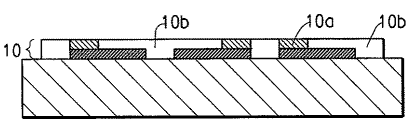
【 図 3 b 】



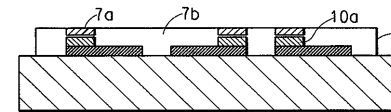
【 図 3 f 】



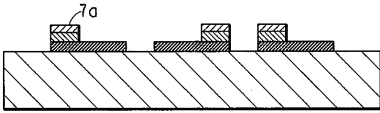
【 図 3 c 】



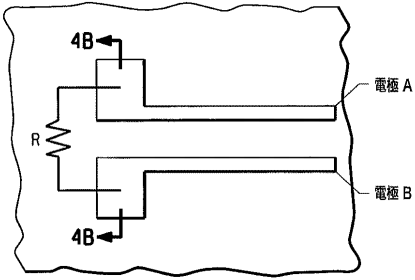
【 図 3 g 】



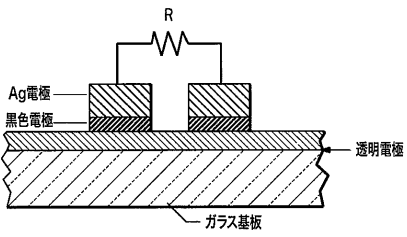
【 図 3 h 】



【 図 4 a 】



【 図 4 b 】



フロントページの続き

(72)発明者 マイケル エフ . バーカー

アメリカ合衆国 2 7 6 1 6 ノースカロライナ州 ローリー ミズナー レーン 1 0 1 4 2

(72)発明者 早川 佳一郎

東京都杉並区阿佐谷北 2 - 3 3 - 1 9

(72)発明者 松野 久

東京都世田谷区豪徳寺 1 - 3 3 - 3 1

F ターム(参考) 4G062 AA08 AA09 AA15 BB20 CC08 DA01 DA02 DA03 DB01 DB02
 DC03 DC04 DD01 DE03 DE04 DF01 EA01 EB01 EC01 ED01
 EE01 EF01 EG01 EG02 EG03 FA01 FB01 FC01 FD01 FE01
 FF01 FG01 FH01 FJ01 FK01 FL01 GA07 GB01 GC01 GD01
 GE01 HH01 HH03 HH05 HH07 HH09 HH11 HH13 HH15 HH17
 HH20 JJ01 JJ03 JJ05 JJ07 JJ10 KK01 KK03 KK05 KK07
 KK10 MM05 MM07 MM27 NN24 NN32 PP01

5C027 AA02

5C040 FA01 FA04 GB03 GB14 GC05 GC06 GC18 GC19 GD01 GE01
 GF02 GG03 GH06 GH07 JA02 JA12 KA01 KA04 KA08 KA09
 KA11 KA14 KA16 KA17 KB02 KB04 KB11 KB14 KB17 KB19
 KB24 KB28 LA10 LA12 LA14 MA02 MA04 MA30

【外国語明細書】

2006253143000001.pdf