

(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101506929 B

(45) 授权公告日 2012. 01. 18

(21) 申请号 200680055544. 1

(22) 申请日 2006. 12. 21

(30) 优先权数据

10-2006-0080623 2006. 08. 24 KR

(85) PCT申请进入国家阶段日

2009. 02. 05

(86) PCT申请的申请数据

PCT/KR2006/005623 2006. 12. 21

(87) PCT申请的公布数据

W02008/023864 EN 2008. 02. 28

(73) 专利权人 第一毛织株式会社

地址 韩国庆尚北道

(72) 发明人 沈在俊 郑名成 冈本珍范

金永锡

(74) 专利代理机构 北京德琦知识产权代理有限公司 11018

代理人 徐江华 王珍仙

(51) Int. Cl.

H01J 9/02 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1366323 A, 2002. 08. 28, 说明书第 5 页倒数第 4 段—第 6 页第 3 段.

CN 1545111 A, 2004. 11. 10, 说明书第 1 页倒数第 1 段—第 2 页第 7 段, 实施例 1—20、权利要求 1—4.

CN 1091855 A, 1994. 09. 07, 全文.

JP 昭 60-8372 A, 1985. 01. 17, 全文.

JP 特开 2003-71962 A, 2003. 03. 12, 全文.

CN 1687992 A, 2005. 10. 26, 说明书第 2 页第 3 段—第 4 页第 3 段.

CN 1655285 A, 2005. 08. 17, 说明书第 1 页倒数第 1 段—第 2 页第 1 段, 第 3 页倒数第 1 段.

审查员 肖佳

权利要求书 1 页 说明书 7 页 附图 1 页

(54) 发明名称

平版印刷用电极组合物、制备电极的方法及等离子体显示屏

(57) 摘要

本发明公开一种用于平版印刷的电极组合物,所述组合物包括导电材料、有机粘结剂、玻璃粉和溶剂,一种使用所述组合物制备电极的方法以及包括所述电极的等离子体显示屏。由于使用了玻璃化转变温度为 -50℃~ -5℃的有机粘结剂,本发明的组合物可呈现优异的转印性能。此外,当在等离子体显示屏的前基板和后基板上制备精细电极图案时,能快速且可重复地形成该电极图案。

CN 101506929 B

1. 一种用于平版印刷的电极组合物,包括:a) 导电材料,b) 有机粘结剂,和 c) 玻璃粉,以及溶剂,其中所述有机粘结剂的玻璃化转变温度为  $-50^{\circ}\text{C} \sim -5^{\circ}\text{C}$ ,且所述有机粘结剂包括烯类不饱和单体和可与其共聚的另一种烯类不饱和单体的共聚物。

2. 如权利要求 1 所述的组合物,包括:

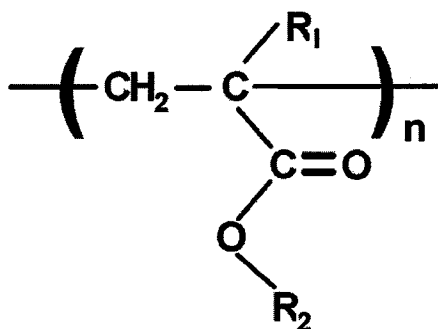
a) 50 ~ 95wt%的所述导电材料;

b) 1 ~ 20wt%的所述有机粘结剂;以及

c) 1 ~ 20wt%的所述玻璃粉,其余为所述溶剂。

3. 如权利要求 1 所述的组合物,其中所述有机粘结剂包括以下通式 1:

通式 1



$\text{R}_1$ : H 或  $\text{CH}_3$

$\text{R}_2$ :  $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$  烷基、烯丙基、芳基。

4. 如权利要求 3 所述的组合物,其中所述有机粘结剂具有 1,000 ~ 200,000 范围内的重均分子量和 20 ~ 250mgKOH/g 的酸值。

5. 如权利要求 1 所述的组合物,其中所述溶剂包括混合在一起的至少一种具有  $100 \sim 150^{\circ}\text{C}$  沸点的第一溶剂和至少一种具有  $200 \sim 300^{\circ}\text{C}$  沸点的第二溶剂。

6. 如权利要求 5 所述的组合物,其中所述具有  $100 \sim 150^{\circ}\text{C}$  沸点的第一溶剂和所述具有  $200 \sim 300^{\circ}\text{C}$  沸点的第二溶剂以 1 : 9 ~ 9 : 1 的混合比混合。

7. 如权利要求 1 所述的组合物,其中所述玻璃粉具有  $300 \sim 600^{\circ}\text{C}$  的软化点和  $200 \sim 500^{\circ}\text{C}$  的玻璃化转变温度。

8. 如权利要求 1 所述的组合物,进一步包括选自由邻苯二甲酸酯,己二酸酯,磷酸酯,偏苯三酸酯,柠檬酸酯,环氧化合物,聚酯,甘油和具有高沸点的水性丙烯酸类化合物的单体、低聚物和三聚体构成的组中的至少一种增塑剂。

9. 如权利要求 1 所述的组合物,进一步包括选自由分散剂、粘度稳定剂、消泡剂和偶联剂构成的组中的至少一种助剂。

10. 一种制备电极的方法,包括:

a) 制备权利要求 1 ~ 9 中任意一项所述的组合物;

b) 将 a) 中制得的组合物装填到凹印辊的凹槽内;

c) 将所述组合物从凹印辊的凹槽转移到由硅橡胶形成的橡皮布辊上;

d) 将所述组合物从橡皮布辊转印到玻璃基板上;以及

e) 干燥和煅烧转印到玻璃基板上的组合物。

11. 一种等离子体显示屏,包括用权利要求 10 所述的方法制备的电极。

## 平版印刷用电极组合物、制备电极的方法及等离子体显示屏

### 技术领域

[0001] 概括地说,本发明涉及用于通过平版印刷来制备电极的组合物,具体涉及等离子体显示屏(PDP)的前基板和后基板的汇流电极和寻址电极的制备,更具体地,涉及用于平版印刷的电极组合物,该组合物包括导电材料、玻璃化转变温度为 $-50^{\circ}\text{C}\sim -5^{\circ}\text{C}$ 的有机粘结剂、玻璃粉和溶剂。

### 背景技术

[0002] 近来,PDP,一种平板显示器,与LCD和背投电视激烈竞争的同时,市场份额增长快速。

[0003] 具体来说,典型的是交流(AC)型PDP,其构成包括由透明电极(维持电极)、汇流电极和用于覆盖上述电极的介电层组成的前玻璃基板,以及与前玻璃基板相对的具有单元结构的后玻璃基板,该单元结构由寻址电极、介电层、障壁和荧光粉组成,上述两块基板的电极相互正交排列。

[0004] 通过在两块基板的电极间施加电压,在单元内产生放电从而发出紫外光,然后紫外光用于激发由障壁界定的单元内的荧光粉,从而产生发光现象。在上述屏结构中,由各单元发出的红、绿和蓝(RGB)荧光组合得到的图像在布置有所述电极的前基板表面的后面被识别。此外,为了改善由此显示的图像质量(对比度),已知的方法是在透明电极和汇流电极之间形成黑电极,使得相应于显示表面的前基板的汇流电极阻挡来自背面的识别。

[0005] 通常,电极形成方法包括通过丝网印刷将感光电极组合物涂布在玻璃基板的整个表面上,进行光刻以仅曝光和显影所需部分,然后进行煅烧工艺,从而制得电极。

[0006] 但是,使用光刻的常规方法是不利的,因为所有部分,包括不需要的部分都被印刷,然后这些不需要的部分通过显影去除,从而增加了高价材料的浪费并增加了制造成本。并且,因为上述电极是通过印刷、干燥、曝光、显影和煅烧等一系列工艺制备的,不理想地延长了工艺时间周期。

[0007] 此外,在丝网印刷时,所用的金属和聚酯丝网掩模会随时间变大变形,从而印刷的膜厚变得不均匀。

[0008] 为了解决上述问题,尽管已提议使用喷墨印刷工艺或膜转移工艺,但由于材料成本高、工艺量大及设备昂贵等缺点,目前具有技术局限性。

[0009] 例如,在喷墨印刷的情况下,用于喷墨印刷的油墨要用昂贵的纳米尺寸的导电粉末来制备,这需要复杂的制备工艺和高昂制备成本。另外,通过喷墨印刷制备电极时,不能获得精细图案的精度和足够的厚度。

[0010] 此外,在膜转移工艺的情况下,感光电极组合物被涂布在膜上,转移至基板上,曝光,然后显影,从而在基板上形成电极图案,采用该方法是为了减轻诸如有限的丝网掩模的精度和工艺时间周期长等缺陷,但是在降低高价材料的浪费程度上存在局限性。

[0011] 因此,为了克服上述问题,本发明公开一种通过平版印刷涂布到基板上的组合物,

这样只进行印刷、干燥和煅烧工艺,从而工艺数量比常规工艺数量少,且只印刷必需部分因而可重复地形成精细电极图案而不浪费高价材料。

## 发明内容

### [0012] 技术方案

[0013] 因此,本发明针对相关领域出现的上述问题而提出,且本发明的目的是提供一种通过平版印刷能形成精细图案的组合物,从而实现具有高功效且其制造廉价的 PDP。

[0014] 本发明的又一个目的是提供使用上述组合物制备的电极和包括该电极的 PDP。

[0015] 为了实现上述目的,根据本发明的一个方面,本发明提供一种用于平版印刷的组合物,该组合物包括导电材料、玻璃化转变温度在  $-50^{\circ}\text{C} \sim -5^{\circ}\text{C}$  的有机粘结剂、玻璃粉和溶剂。

[0016] 根据本发明的又一方面,本发明提供一种制备电极的方法,该方法包括:a) 制备本发明的组合物,b) 将 a) 中制备的组合物装到凹印辊 (gravure roll) 的凹槽内,c) 将上述组合物从凹印辊的凹槽转印到由硅橡胶制成的橡皮布辊 (blanket roll) 上,d) 将上述组合物从橡皮布辊转印到玻璃基板上,以及 e) 干燥和煅烧转印到玻璃基板上的组合物。

[0017] 根据本发明的又一方面,本发明提供一种使用上述方法制备的电极和包括该电极的 PDP。

### [0018] 发明的公开

[0019] 以下,将对本发明进行详细说明。

[0020] 根据本发明,上述电极组合物通过平版印刷涂布在 PDP 的前基板和后基板上,从而可重复形成精细图案,所述图案随后通过诸如煅烧等热处理形成电极。因而,参照附图,首先说明平版印刷工艺。

[0021] 本发明的平版印刷工艺 (offset process) 分成两步,即转移工艺 (offprocess) 和印刷工艺 (set process)。在转移工艺之前,将本发明的组合物 14 装填到形成有  $10 \sim 50\text{mm}$  深的具有  $50 \sim 150\text{mm}$  线宽的精细图案的凹印辊 11 中,然后为刮掉从凹印辊溢出的组合物用金属刮刀 12 进行刮除工艺。随后,进行转移工艺:将橡皮布辊 15 在装有组合物的凹印辊 11 上持续压滚,使得上述组合物从凹印辊 11 的凹槽转印到由硅橡胶形成的橡皮布辊 15 的表面上。

[0022] 然后,进行印刷工艺:将由硅橡胶制成的橡皮布辊 15 在玻璃基板 17 上压滚,以将组合物从硅橡胶橡皮布的表面转印到玻璃基板表面上。

[0023] 本发明旨在提供适用于平版印刷的电极组合物,因而在平版印刷工艺中,凹印辊的凹槽中的组合物被均匀地转移到硅橡胶橡皮布上而不产生图案突出或线条破损,随后转印到硅橡胶橡皮布上的组合物优选以精细电极图案的形式转印至玻璃基板上,而不残留在橡皮布上。

[0024] 最后,本发明用于平版印刷的电极组合物包括:a)  $50 \sim 95\text{wt}\%$  的导电材料,b)  $1 \sim 20\text{wt}\%$  的有机粘结剂,和 c)  $1 \sim 20\text{wt}\%$  的玻璃粉,其余为溶剂。

[0025] 本发明用于平版印刷的电极组合物中所用的导电材料起提高导电率的作用,且是选自自由金、铂、钯、银、铜、铝、镍和它们的合金构成的组中的至少一种导电材料,所述导电材料为具有  $0.1 \sim 3\text{mm}$ ,优选  $0.5 \sim 2\text{mm}$  直径的粉末。

[0026] 上述导电材料的用量为 50 ~ 95wt%，且优选 60 ~ 80wt%。当其用量低于 50wt% 时，难以保证电极足够的导电率。另一方面，当其用量超过 95wt% 时，在平版印刷时不能正常进行转印工艺，且电极变得太厚。

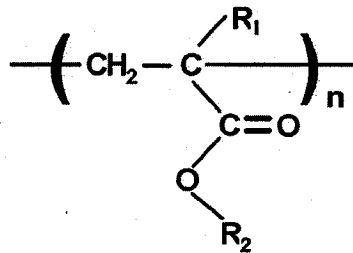
[0027] 在本发明中，作为有机粘结剂，玻璃化转变温度为 -50℃ ~ -5℃ 的聚合物树脂是有用的。当上述有机粘结剂的玻璃化转变温度低于 -50℃ 时，在转移工艺和印刷工艺中形成大量图案突起，而且使用压缩空气难以从转印到玻璃基板上的图案去除不必要的杂质。另一方面，当所述温度超过 -5℃ 时，转印到橡皮布上的组合物没有粘附性，从而不易转印到玻璃基板上。

[0028] 有机粘结剂的实例包括烯类不饱和单体和可与其共聚的另一种烯类不饱和单体的共聚物，诸如丙烯酸类树脂、水性纤维素树脂、聚乙烯醇树脂、环氧树脂、三聚氰胺树脂和聚乙烯醇缩丁醛树脂，它们可单独或混合使用。该有机粘结剂的用量为 1 ~ 20wt%，且优选 5 ~ 15wt%。当其用量低于 1wt% 时，在印刷和印刷工艺时难以进行转印步骤，且易出现诸如银粉等无机材料的沉降。另一方面，当其用量超过 20wt% 时，煅烧后电极表面产生许多孔，且电极的导电率降低。

[0029] 有机粘结剂优选由以下通式 1 表示，且具有 1,000 ~ 200,000 范围内的重均分子量和 20 ~ 250mgKOH/g 的酸值：

[0030] 通式 1

[0031]



[0032]  $\text{R}_1$  : H 或  $\text{CH}_3$

[0033]  $\text{R}_2$  : 烷基 ( $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$ )、烯丙基、芳基

[0034] 在本发明中，溶剂用于溶解有机粘结剂，且具有 100 ~ 300℃ 的沸点，并优选使用仅使硅橡胶橡皮布轻微溶胀的伯醇和仲醇。

[0035] 所述溶剂实例包括，但不限于：异丙醇、2-乙基己醇、甲氧基戊醇、丁氧基乙醇、乙氧基乙氧基乙醇、丁氧基乙氧基乙醇、甲氧基丙氧基丙醇、甘油、乙二醇、甘油、Texanol、 $\alpha$ -萜品醇、煤油、石油溶剂和二氢萜品醇。

[0036] 此外，在本发明中，可使用包括沸点为 100 ~ 150℃ 的第一溶剂和沸点为 200 ~ 300℃ 的第二溶剂的混合物。此时，在 100 ~ 150℃ 沸点的第一溶剂和 200 ~ 300℃ 沸点的第二溶剂混合的情况下，它们的混合比优选在 1 : 9 ~ 9 : 1 的范围内。该范围的理由是：如果该混合比低于 1 : 9，在印刷工艺中难以将组合物转印到基板上；另一方面，如果该混合比超过 9 : 1，在刮除工艺中，由于很快变干，凹印辊上存在的组合物不能正常去除。

[0037] 本发明用来增加导电材料和基板之间的附着力的玻璃粉主要由氧化铅、氧化铋或氧化锌组成，且具有 300 ~ 600℃ 的软化点和 200 ~ 500℃ 的玻璃化转变温度。考虑到膜厚，玻璃粉优选具有不大于 5mm 的直径。

[0038] 玻璃粉的用量为 1 ~ 20wt%，且优选 3 ~ 15wt%。当其用量低于 1wt% 时，煅烧工

艺后电极图案和电极基板之间的附着不牢。另一方面,当其用量超过 20wt% 时,导电材料或有机粘结剂的相对量降低,导致电极图案的导电率和机械强度低。

[0039] 除了上述成分,本发明的组合物可进一步包括用于调节有机粘结剂溶解性的可溶于粘结剂溶液的增塑剂。易与上述有机粘结剂混合的增塑剂用于调节干燥性能。增塑剂的实例包括,但不限于:邻苯二甲酸酯,己二酸酯,磷酸酯,偏苯三酸酯,柠檬酸酯,环氧化合物,聚酯,甘油和具有高沸点的水性丙烯酸类化合物的单体、低聚物和三聚体。

[0040] 另外,在本发明中,需要时可进一步包括分散剂、粘度稳定剂、消泡剂和偶联剂。

[0041] 此外,本发明提供一种制备电极的方法。根据本发明,制备透明电极的方法包括:a) 制备本发明的组合物,b) 将 a) 中制备的组合物装填到凹印辊的凹槽中,c) 将上述组合物从凹印辊的凹槽转印到由硅橡胶形成的橡皮布辊上,d) 将上述组合物从橡皮布辊转印到玻璃基板上,以及 e) 干燥和煅烧转印到玻璃基板上的组合物,从而形成所需电极。

[0042] 而且,本发明提供包括使用上述方法形成的电极的 PDP。

[0043] 有益效果

[0044] 本发明提供用于平版印刷的电极组合物,使用该电极组合物制备电极的方法和包括该电极的 PDP。根据本发明,为了实现 PDP 及其制造,提供用于平版印刷的电极组合物。使用这样的组合物,可在 PDP 的前基板和后基板上快速制备电极,同时保证充分的导电率且可重复形成精细图案。此外,可以只在所需部分形成电极,因此降低了昂贵的导电银粉的使用,从而逐渐降低材料成本,进而使低费用制造 PDP 成为可能。

## 附图说明

[0045] 图 1 是表示使用本发明的组合物的平版印刷工艺的侧视示意图。

[0046] 11:凹印辊 12:金属刮刀

[0047] 14:本发明的组合物 15:橡皮布辊

[0048] 17:玻璃基板

## 具体实施方式

[0049] 通过以下实施例可对本发明有更好的理解,这些实施例用于说明的目的,不应解释为对本发明的限制。

[0050] 实施例 1

[0051] 将 17.5wt% 包括 60wt% 的甲基丙烯酸-(甲基丙烯酸 2-乙基己酯)-丙烯酸丁酯的共聚物树脂的 Texanol 溶液、0.17wt% 的粘度稳定剂丙二酸、64wt% 的银粉和 8.9wt% 的玻璃粉混合、搅拌,其后使用陶瓷三辊机捏合分散,然后在得到的组合物中再加入 9.5wt% 的甲氧基丙氧基丙醇作为稀释溶剂以调节其粘度。

[0052] 实施例 2

[0053] 将 17.5wt% 的包括 60wt% 的甲基丙烯酸-(甲基丙烯酸 2-乙基己酯)-丙烯酸丁酯的共聚物树脂的 Texanol 溶液、0.17wt% 的粘度稳定剂丙二酸、64wt% 的银粉和 8.9wt% 的玻璃粉混合、搅拌,其后使用陶瓷三辊机捏合分散,然后在得到的组合物中再加入 9.5wt% 的丁氧基乙醇作为稀释溶剂以调节其粘度。

[0054] 实施例 3

[0055] 将 17.5wt% 的包括 60wt% 的甲基丙烯酸-(甲基丙烯酸 2-乙基己酯)-丙烯酸丁酯的共聚物树脂的 Texanol 溶液、0.17wt% 的粘度稳定剂丙二酸、64wt% 的银粉和 8.9wt% 的玻璃粉混合、搅拌,其后使用陶瓷三辊机捏合分散,然后在得到的组合物中再加入 9.5wt% 的乙氧基乙氧基乙醇作为稀释溶剂以调节其粘度。

[0056] 实施例 4

[0057] 将 17.5wt% 的包括 60wt% 的甲基丙烯酸-(甲基丙烯酸 2-乙基己酯)-丙烯酸丁酯的共聚物树脂的丁氧基乙醇溶液、0.17wt% 的粘度稳定剂丙二酸、64wt% 的银粉和 8.9wt% 的玻璃粉混合、搅拌,其后使用陶瓷三辊机捏合分散,然后在得到的组合物中再加入 9.5wt% 的丁氧基乙醇作为稀释溶剂以调节其粘度。

[0058] 对比例 1

[0059] 将 17.5wt% 的包括 60wt% 的甲基丙烯酸-甲基丙烯酸甲酯共聚物树脂的 texanol 溶液、0.17wt% 的粘度稳定剂丙二酸、64wt% 的银粉和 8.9wt% 的玻璃粉混合、搅拌,其后使用陶瓷三辊机捏合分散,然后在得到的组合物中再加入 9.5wt% 的二丙二醇甲醚作为稀释溶剂以调节其粘度。

[0060] 为了评价,在具有高熔点的 14cm×14cm 大小的玻璃基板上,使用平版印刷机将实施例 1~3 和对比例 1 的各组合物涂布形成电极图案,然后将涂有组合物的基板放入红外带式炉中于 100℃ 保持 10 分钟以将其干燥。其后,观察转移工艺后在橡皮布上的转印状态,印刷工艺后在基板上的转印状态,以及在橡皮布上的组合物的残留情况。然后,将上述基板在 560℃ 煅烧 20 分钟观察其图案形状并测量其电阻。其结果在下表 1 中给出。

[0061] 评价标准

[0062] 1. 转移工艺

[0063] 优:无图案突出且无线条破损

[0064] 良:轻微产生图案突出和线条破损

[0065] 差:大量产生图案突出和线条破损

[0066] 2. 印刷工艺

[0067] 优:无图案突出且无线条破损

[0068] 良:轻微产生图案突出和线条破损

[0069] 差:大量产生图案突出和线条破损

[0070] 3. 印刷工艺后在橡皮布上的残留

[0071] 优:无残留

[0072] 良:少量残留

[0073] 差:大量残留

[0074] 4. 煅烧后的电极形状

[0075] 优:电极顶部为圆形且底部无残留

[0076] 良:电极顶部为圆形且底部有残留

[0077] 差:电极顶部为尖角且底部有残留

[0078] 表 1

[0079]

评价	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	对比例 1
共聚酯树脂的玻璃化转变温度 (°C)	-15	-15	-15	-15	100
转移工艺	◎	○	◎	○	◎
印刷工艺	◎	◎	○	◎	×
转移工艺后橡皮布上的残留	◎	◎	◎	○	×
电阻率 ( $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ )	3.6	3.6	3.6	3.6	3.2
煅烧后厚度 ( $\mu\text{m}$ )	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
煅烧后电极形状	◎	○	◎	○	×

[0080] (◎:优, ○:良, ×:差)

[0081] 如表 1 所示, 在实施例 1~4 中, 所有评价项目都得到良好的结果。在对比例 1 中, 对于印刷工艺、橡皮布上的残留情况及煅烧后电极形状的评价结果是差。



[0082] 工业适用性

[0083] 本发明公开一种通过平版印刷涂布到基板上的组合物,这样可只进行印刷、干燥和煅烧工艺,因而工艺数量比常规工艺数量少,且只印刷必需部分从而可重复地形成精细电极图案而不浪费高价材料。

[0084] 尽管出于说明的目的,已公开本发明的优选实施方式,本领域技术人员应理解,在不背离所附权利要求书要求的本发明的范围和精神的情况下,可进行各种修改、增加和替换。

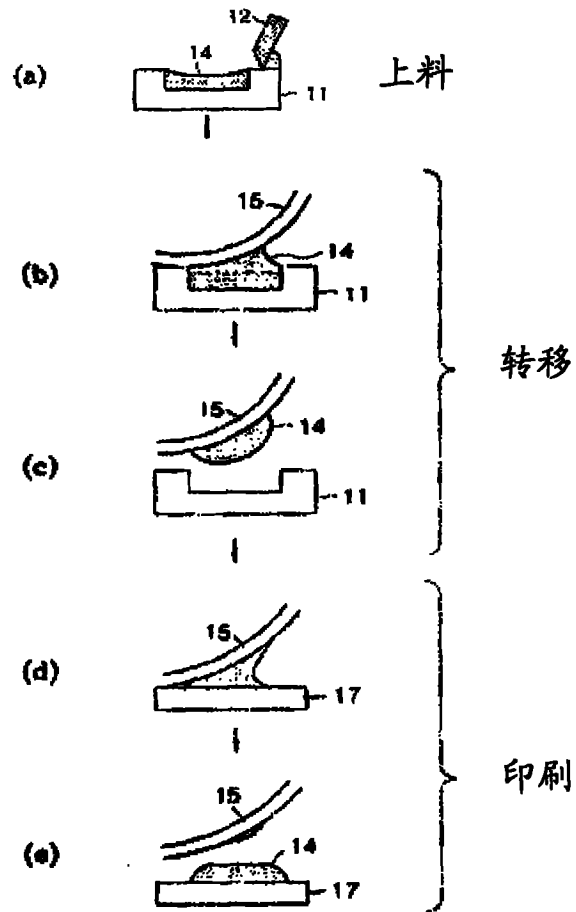


图 1