

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2002年6月13日 (13.06.2002)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 02/47054 A1

- (51) 国際特許分類: **G09F 9/30**, 9/00, H01J 11/02, 9/02, G02F 1/1343, C09D 11/00 **Noriyuki** [JP/JP]. 小田正明 (ODA, Masaaki) [JP/JP]; 〒289-1226 千葉県山武郡山武町横田516 株式会社 アルバック・コーポレートセンター内 Chiba (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP01/10574
- (22) 国際出願日: 2001年12月4日 (04.12.2001) (74) 代理人: 打揚洋次, 外(UCHIAGE, Yohji et al.); 〒160-0004 東京都新宿区四谷3-1 須賀ビル6階 Tokyo (JP).
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語 (81) 指定国 (国内): CN, KR, US.
- (30) 優先権データ: 特願2000-368680 2000年12月4日 (04.12.2000) JP (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社 アルバック・コーポレートセンター (ULVAC CORPORATION) [JP/JP]; 〒104-0031 東京都中央区京橋1丁目11番2号 Tokyo (JP). 添付公開書類:  
— 国際調査報告書
- (72) 発明者; および  
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 阿部知行 (ABE, 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: METHOD OF FORMING ELECTRODE FOR FLAT PANEL DISPLAY

(54) 発明の名称: フラットパネルディスプレイの電極形成方法

(57) Abstract: A method by which an electrode for flat panel displays (FPDs) is formed from an ink-jet ink with an ink-jet printer. The ink-jet ink, which comprises a dispersion having excellent ink properties, is obtained by a process which comprises: a first step in which a metal vapor is contacted with a first-solvent vapor by the gas vaporization method to obtain a dispersion of ultrafine metal particles; a second step in which a second solvent which is a low-molecular polar solvent is added to the dispersion to settle the ultrafine metal particles and the first solvent is removed by extraction; and a third step in which a third solvent is added to the resultant sediment to conduct solvent replacement and obtain a dispersion of ultrafine metal particles, a dispersant being added in the first step and/or the third step. In the ink, the ultrafine metal particles, which have a particle diameter of 100 nm or smaller, are evenly dispersed independently. Using the ink-jet ink, an electrode for an FPD is formed.

[続葉有]



WO 02/47054 A1



---

(57) 要約:

インクジェット用インクを用い、インクジェットプリンタで、フラットパネルディスプレイ(FPD)の電極を形成する方法の提供。

ガス蒸発法により金属蒸気と第1溶剤蒸気とを接触せしめて金属超微粒子分散液を得る第1工程と、この分散液に低分子量の極性溶剤である第2溶剤を加えて金属超微粒子を沈降させ、第1溶剤を抽出・除去する第2工程と、得られた沈降物に第3溶剤を加えて溶剤置換し、金属超微粒子分散液を得る第3工程とからなり、第1工程及び/又は第3工程で分散剤を添加して、インク特性に優れた分散液からなるインクジェット用インクを得る。粒径100nm以下の金属超微粒子が独立状態で均一に分散されている。このインクジェット用インクを用いてFPDの電極形成を行う。

## 明細書

### フラットパネルディスプレイの電極形成方法

#### 技術分野

本発明は、金属超微粒子及び分散剤を含む金属超微粒子独立分散液からなるインクジェットプリンタ用インクを用いたフラットパネルディスプレイ（以下、FPDとも称す。）の電極形成方法に関する。

#### 背景技術

従来から、着色塗料、導電性塗料などの分野では、金属超微粒子分散液が用いられているが、インクとして金属超微粒子分散液を用い、インクジェット記録方式を利用してFPDの電極を形成することは今まで行われていない。FPDには、液晶ディスプレイ（LCD）、プラズマディスプレイパネル（以下、PDPとも称す。）、有機ELディスプレイ（EL）、フィールド・エミッション・ディスプレイ（FED）等様々あるが、本発明では、主にPDPについて代表的に以下説明する。

PDPは民生用の大型ディスプレイとして注目されているが、幅広く普及するためには、製造工程の簡略化による大幅なコストダウンが切望されている。まず、その製造工程について、42インチハイビジョン用カラーPDPの製造を例にとり説明する。工程は前面板と背面板の二種類の製造工程からなる。まず、前面板における電極はスキャン電極と呼ばれ、ガラス板上にITO透明電極が1024画素の各画素毎に2本形成される。透明電極だけでは抵抗値が高いため、透明電極の上に金属のバス電極を形成する。バス電極は幅50 $\mu$ m、厚み2 $\mu$ mであり、従来の工程においては、バス電極は厚膜Agペーストを使ったスクリーン印刷法、又はスパッタ法による全面成膜、レジスト膜を使ったフォトリソグラフィ法による電極パターン形成法により形成されている。次に、背面板における電極はアドレス電極と呼ばれ、ガラス板上に直接に1024画素の各画素毎に3本形成さ

れる。アドレス電極は、幅 $50\mu\text{m}$ 、厚み $2\mu\text{m}$ であり、スキャン電極と同様に、スクリーン印刷、又はスパッタ、フォトリソグラフィ法により形成される。スキャン電極、アドレス電極共にその上からガラス誘電体層が形成される。

前面板、背面板共にその後の工程を経た後、互いに貼り合わせてPDPパネルが完成されるのであるが、工程の中でこの電極形成工程が最も煩雑で工数がかかり、コストダウンのための障害となっている。

上記金属超微粒子分散液の製造法としては、金属超微粒子又は粉末を溶剤、樹脂、分散剤などと共に、攪拌、超音波の印加、ボールミル、サンドミルなどにより分散処理して超微粒子分散液を製造する方法が知られており、また、この方法によって得られた分散液が、塗料などの分野で用いられている。この製造法のうち、例えば、液相中で直接超微粒子を得る方法として、ガス雰囲気中であつ溶剤の蒸気の共存する気相中で金属を蒸発させ、蒸発した金属を均一な超微粒子に凝縮させて溶剤中に分散し、分散液を得るガス中蒸発法（特許第2561537号公報）や、不溶解性沈殿反応又は還元剤による還元反応を利用する方法などがある。これらの金属超微粒子分散液の製法の中でも、ガス中蒸発法によるものは、粒径 $100\text{nm}$ 以下の超微粒子が均一に分散された分散液を安定に製造でき、また、製造の際に液相法におけるよりも少量の分散安定剤又は樹脂成分を使用するだけで、所定濃度の超微粒子分散液をつくれる。

上記したように、インクジェット用インクとして金属超微粒子分散液を使用した例が無かったのは、従来の金属超微粒子分散液には、インクジェット用インクとして使用可能であるためのインク特性（粘度、表面張力など）を満足するものが存在しなかったからである。従来のガス中蒸発法により得られる金属超微粒子は凝集しており、溶剤中に分散を試みても安定な状態にはなり難い。従って、このような金属超微粒子分散液をインクジェット用インクとして使用しても、金属超微粒子の凝集体がインクジェットノズルを目詰まりさせてしまうという問題があった。また、超微粒子が独立分散した金属超微粒子独立分散液においても、これをインクジェット用インクとして使用する際には、インク特性を満足するような適した溶剤を使用した分散液とすることが必要であるが、適切な溶剤を選択することに對して簡単には対応し難いという問題があった。

また、従来技術のガス中蒸発法では、蒸発した金属蒸気が凝縮する際に、共存する溶剤が変性されて副生成物を生じ、それらの量によっては、分散液の保存経時、粘度、着色などの点で問題が生じる場合がある。さらに、後で説明するように、分散液の用途によっては、このガス中蒸発法の工程では使い難い低沸点溶剤や水及びアルコール系溶剤などに分散した超微粒子分散液が要求されるという問題がある。

PDPの従来の製造工程によれば、前面板と背面板はそれぞれ別の工程で製造され、最終的に組み合わされてパネルとなる。

まず、前面板の製造工程について説明する。ガラス基板受け入れ検査後、スキャン電極のITOパターンをスパッタ法及びフォトリソグラフィ法により形成する。ITO膜だけでは抵抗値が高いため、ITO膜の上にバス電極として幅50 $\mu$ m、厚さ2 $\mu$ mの金属膜を形成するが、この方法には、現在の所、厚膜Agペーストを材料としたスクリーン印刷法、又はCr/Cu/Crの積層スパッタ膜をフォトリソグラフィ法によりパターンエッチする方法の二つがある。バス電極形成後、その上にガラス誘電体層、ブラックマトリックス、シール層、MgO層を順次形成し、次いで背面板と組み合わせるための組み立てに移る。

次に、背面板の製造工程について説明する。ガラス基板受け入れ検査後、アドレス電極を形成するが、この方法には、前面板と同様に、厚膜Agペーストを材料としたスクリーン印刷法、又はCr/Cu/Crの積層スパッタ膜をフォトリソグラフィ法によりパターンエッチする方法の二つがある。アドレス電極形成後、その上にガラス誘電体層、ストライプバリアリブ、蛍光体層、シール層を順次形成し、次いで前面板と組み合わせるための組み立て工程に移り、互いのパネルを封着し、排気し、ガス封入した後、エージング処理を行ってPDPパネルを完成する。

上記電極を形成する工程で、スクリーン印刷法においては、スクリーンの位置ズレによる形成位置不良発生、及びスクリーンの目詰まりによるパターン形成不良によるオープン欠陥の発生や、ペーストがスクリーン上に残ることによる材料ロスの発生の問題がある。スパッタ、フォトリソグラフィ法は、真空プロセスであり、フォトリソによるパターンエッチが必要であることから、スパッタ、レ

レジスト塗布、パターン光照射、現像、エッチング、レジストアッシング等の6～7工程を必要とし、しかも全面に成膜するので材料の使用ロスが大きいという問題がある。

従って、本発明は、上記従来技術が有する問題点を解消することにより、インクジェット用インクとして使用可能であるためのインク特性を満足する、金属超微粒子独立分散液からなるインクジェット用インクを作製し、インクジェットプリンタを用いて、FPDの電極を形成する方法を提供することを目的としている。

#### 発明の開示

本発明者らは、前記目的を達成するために、金属超微粒子が独立状態で分散している分散液、すなわち、超微粒子の凝集が発生せず、また流動性も保たれており、インク特性に優れた金属超微粒子独立分散液についての研究・開発を行ってきたが、特定の工程を経、また、特定の分散剤を使用することにより得られた分散液が、従来の問題点を解決することができることを見出した。また、本発明者らは、PDPの電極形成について鋭意検討の結果、300℃程度の低温焼成が可能な上記金属超微粒子の独立分散液からなるインクを用いたマルチヘッドインクジェットプリンタを用いることにより、スパッタ法、スクリーン印刷法等におけるような材料の無駄がなく、また、スパッタ法のような真空バッチ処理を必要とせず、また、スクリーン印刷法のようなスクリーンの位置ズレによる形成位置不良や、スクリーンの目詰まりによるオープン欠陥を発生せず、しかも短時間で電極パターン描画が可能であることを見出し、本発明を完成するに至った。

本発明のフラットパネルディスプレイの電極形成方法は、特定のインクジェット用インクを用いるものであり、このインクジェット用インクは、金属超微粒子及び分散剤を含む金属超微粒子独立分散液からなるものである。分散剤を含んだ金属超微粒子独立分散液は、この超微粒子が個々に独立して均一に分散しており、流動性が保たれている。

この金属超微粒子の粒径は通常100nm以下、好ましくは10nm以下である。金属超微粒子独立分散液の粘度は1～100mPa・s、好ましくは1～10mPa・s、その表面張力は25～80mN/m、好ましくは30～60mN

／mであり、このような物性はインクジェット用インクとして用いるためのインク特性を満足している。

分散剤はアルキルアミン、カルボン酸アミド、アミノカルボン酸塩の中から選ばれた1つ若しくは複数のものであり、特にアルキルアミンはその主鎖の炭素数が4～20、好ましくは8～18であり、また、アルキルアミンは第1級アミンであることが好ましい。

前記分散液は、分散媒として、主鎖の炭素数6～20の非極性炭化水素、水、及び炭素数が15以下のアルコール系溶剤から選ばれた少なくとも1種の溶剤を含んでいることが好ましい。

本発明で用いるインクジェット用インクは、ガス雰囲気中でかつ第1溶剤の蒸気の存在下で金属を蒸発させることにより溶剤中に金属超微粒子が分散した金属超微粒子分散液を得る第1工程と、該第1工程で得られた分散液に低分子量の極性溶剤である第2溶剤を加えて該金属超微粒子を沈降させ、その上澄み液を取り除くことにより該第1溶剤を実質的に除去する第2工程と、このようにして得られた沈降物に第3溶剤を加えて金属超微粒子の独立分散液を得る第3工程とから製造されたものである。第1工程及び／又は第3工程で分散剤が加えられる。

また、本発明で用いるインクジェット用インクの製法は、ガス雰囲気中でかつ第1溶剤の蒸気の存在下で金属を蒸発させ、該金属の蒸気と該溶剤の蒸気とを接触させ、冷却捕集して、該溶剤中に金属超微粒子が分散した金属超微粒子分散液を得る第1工程と、該第1工程で得られた分散液に低分子量の極性溶剤である第2溶剤を加えて該金属超微粒子を沈降させ、その上澄み液を取り除くことにより該第1溶剤を実質的に除去する第2工程と、このようにして得られた沈降物に第3溶剤を加えて金属超微粒子の独立分散液を得る第3工程とからなる。第1工程及び／又は第3工程で分散剤を加えることによりインクジェット用インクに適した金属超微粒子分散液が得られる。

該第3溶剤は、主鎖の炭素数6～20の非極性炭化水素、水、及びアルコール（炭素数が15以下）系溶剤から選ばれた少なくとも1種であることが、インクジェット用インクの場合には好ましい。

## 発明を実施するための最良の形態

本発明の実施の形態を以下に説明する。

インクジェット用インクに要求されるインク特性に関し、インクの供給安定性やインクの液滴形成飛翔安定性やプリンタヘッドの高速応答性などを実現するためには、通常の動作時における温度（0～50℃）において、その粘度が1～1000 mPa・s、好ましくは1～100 mPa・s、その表面張力が25～80 mN/m、好ましくは30～60 mN/mであり、本発明で用いるインクジェット用インクはその特性を満足する。

上記したように、本発明における金属超微粒子は、ガス中蒸発法で製造され得るものであり、この方法によれば粒径100 nm以下、好ましくは10 nm以下の粒度の揃った金属超微粒子を製造することができる。このような金属超微粒子を原料とし、インクジェット用インクとしての用途に適したようにするために溶剤置換を行っているので、また、この超微粒子の分散安定性を増すために分散剤を添加しているので、金属超微粒子が個々に独立して均一に分散され、かつ、流動性のある状態を保持している、インクジェット用インクに適した分散液が得られる。

本発明によれば、ガス中蒸発法により得られた金属超微粒子を用いて所期の金属超微粒子分散液を製造する場合、まず、第1工程において、真空室中でかつHeなどの不活性ガスの圧力を10 Torr以下とする雰囲気の下で金属を蒸発させ、蒸発した金属の蒸気を冷却捕集する際に、該真空室中に、1種以上の第1溶剤の蒸気を導入し、金属が粒成長する段階においてその表面を該第1溶剤蒸気と接触せしめ、得られる一次粒子が独立してかつ均一に第1溶剤中にコロイド状に分散した分散液を得、次の第2工程で第1溶剤を除去する。このように第1溶剤を除去するのは、第1工程において蒸発した金属蒸気が凝縮する際に、共存する第1溶剤が変性されて生じる副生成物を除くためであり、また、用途に応じて、第1工程で使い難い低沸点溶剤や水、アルコール系溶剤などに分散した超微粒子独立分散液を製造するためである。

本発明によれば、第2工程において、第1工程で得られた分散液に低分子量の極性溶剤である第2溶剤を加えて該分散液中に含まれた金属超微粒子を沈降させ、



その上澄み液を静置法やデカンテーションなどにより除去して第1工程で使用した第1溶剤を除去する。この第2工程を複数回繰り返して、第1溶剤を実質的に除去する。そして、第3工程において、第2工程で得られた沈降物に新たな第3溶剤を加えて、溶剤置換を行い、所期の金属超微粒子分散液を得る。これにより、粒径100nm以下の金属超微粒子が独立状態で分散している金属超微粒子独立分散液が得られる。

本発明によれば、必要に応じ、第1工程及び/又は第3工程で分散剤を加えることができる。第3工程で添加する場合には、第1工程で使用する溶剤に溶解しないような分散剤でも使用可能である。

本発明で使用可能な分散剤としては、特に限定されないが、アルキルアミン、カルボン酸アミド、アミノカルボン酸塩の中から選ばれた1つ若しくは複数のものが用いられる。特にアルキルアミンとしては、炭素数4~20の主骨格を持つアルキルアミンが好ましく、炭素数8~18の主骨格を持つアルキルアミンが安定性、ハンドリング性の点からはさらに好ましい。アルキルアミンの主鎖の炭素数が4より短かいと、アミンの塩基性が強過ぎて金属超微粒子を腐食する傾向があり、最終的にはこの超微粒子を溶かしてしまうという問題がある。また、アルキルアミンの主鎖の炭素数が20よりも長いと、金属超微粒子分散液の濃度を高くしたときに、分散液の粘度が上昇してハンドリング性がやや劣るようになるという問題がある。また、全ての級数のアルキルアミンが分散剤として有効に働くが、第1級のアルキルアミンが安定性、ハンドリング性の点からは好適に用いられる。

本発明で使用することができるアルキルアミンの具体例としては、例えば、ブチルアミン、オクチルアミン、ドデシルアミン、ヘキサドデシルアミン、オクタデシルアミン、ココアミン、タロウアミン、水素化タロウアミン、オレイルアミン、ラウリルアミン、及びステアリルアミンなどのような第1級アミン、ジココアミン、ジ水素化タロウアミン、及びジステアリルアミンなどのような第2級アミン、並びにドデシルジメチルアミン、ジドデシルモノメチルアミン、テトラデシルジメチルアミン、オクタデシルジメチルアミン、ココジメチルアミン、ドデシルテトラデシルジメチルアミン、及びトリオクチルアミンなどのような第3級

アミンや、その他に、ナフタレンジアミン、ステアリルプロピレンジアミン、オクタメチレンジアミン、及びノナレンジアミンなどのようなジアミンがあり、カルボン酸アミドやアミノカルボン酸塩の具体例としては、例えば、ステアリン酸アミド、パルミチン酸アミド、ラウリン酸ラウリルアミド、オレイン酸アミド、オレイン酸ジエタノールアミド、オレイン酸ラウリルアミド、ステアラニリド、オレイルアミノエチルグリシンなどがある。これらのアルキルアミン、カルボン酸アミドやアミノカルボン酸塩は、1種以上を使用することができ、それにより安定な分散剤として作用する。

本発明によれば、アルキルアミンの含有量は、金属超微粒子重量基準でおよそ0.1～10重量%、望ましくは0.2～7重量%の範囲である。含有量が0.1重量%未満であると、金属超微粒子が独立状態で分散せずに、その凝集体が発生し、分散安定性が悪くなるという問題があり、また、10重量%を超えると、得られる分散液の粘度が高くなり、最終的にはゲル状物が形成されるという問題がある。

上記したような金属超微粒子分散液の用途としてはFPDの電極形成が考えられる。本発明では、この分散液を、インク組成物、なかでも最近パソコンの周辺機器としての低価格・高性能で普及の著しいインクジェットプリンタにおけるインクジェット用インクとして用いて、FPDの電極を形成することができる。このインクジェット用インクのインク特性として要求される粘度や表面張力などの物性は、上述した通りである。また、印刷するガラス基板やプラスチック基板などの基体の性質に合わせて、水、アルコール系などの極性溶剤や非極性炭化水素系溶剤を選択するなど、使い方の違いにより溶剤の選択条件がきまってくる場合がある。

例えば、第1溶剤は、ガス中蒸発法の際に用いる金属超微粒子生成用の溶剤であって、金属超微粒子を冷却捕集する際に容易に液化できるように、比較的沸点の高い溶剤である。この第1溶剤としては、炭素数5以上のアルコール類、例えば、テルピネオール、シトロネオール、ゲラニオール、フェネチルアルコールなどの1種以上を含有する溶剤、又は有機エステル類、例えば、酢酸ベンジル、ステアリン酸エチル、オレイン酸メチル、フェニル酢酸エチル、グリセリドなどの

1種以上を含有する溶剤であれば良く、使用する金属超微粒子の構成元素、又は分散液の用途によって適時選択できる。

第2溶剤は、第1工程で得られた分散液中に含まれた金属超微粒子を沈降させ、第1溶剤を抽出・分離して除去できるものであれば良く、例えば、低分子量の極性溶剤であるアセトンなどがある。

また、第3溶剤としては、主鎖の炭素数6～20の非極性炭化水素、水及び炭素数が15以下のアルコールなどのような常温で液体のものを選択し使用することができる。非極性炭化水素の場合、炭素数が6未満であると、乾燥が早すぎて分散液のハンドリング上で問題があり、また、炭素数が20を超えると、分散液の粘度の上昇や焼成する用途では炭素が残留し易いという問題がある。アルコールの場合、炭素数が15を超えると分散液の粘度の上昇や焼成する用途では炭素が残留しやすいという問題がある。

第3溶剤としては、例えば、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ウンデカン、ドデカン、トリデカン、トリメチルペンタンなどの長鎖アルカンや、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタンなどの環状アルカン、ベンゼン、トルエン、キシレン、トリメチルベンゼン、ドデシルベンゼンなどの芳香族炭化水素、ヘキサノール、ヘプタノール、オクタノール、デカノール、シクロヘキサノール、テルピネオールなどのアルコールを用いることができる。これらの溶媒は、単独で用いても、混合溶媒の形で用いても良い。例えば、長鎖アルカンの混合物であるミネラルスピリットであっても良い。

第3溶剤の場合、第1工程で使ったものと異なる（たとえ同一であっても、純度が違うなどの）溶剤を使わねばならない場合があるが、本発明はそのような場合に好適である。

本発明で用いる金属超微粒子の構成元素としては、導電性の高い金属であれば特に制限はなく、目的に合わせて適宜選定すれば良い。例えば、金、銀、銅、パラジウム、その他の多くの導電性金属から選ばれた少なくとも1種の金属、又はこれらの金属の合金があげられる。中でも銀、銅は導電性が高く好ましい。これらのいずれの元素で構成された金属超微粒子においても、上記アルキルアミン、カルボン酸アミド、アミノカルボン酸塩の中から選ばれた1つ若しくは複数のも

のが分散剤として作用し、所期の金属超微粒子分散液が得られる。

本発明において、FPDの電極形成に使用するインクジェット用インク中の金属超微粒子濃度としては、10重量%~70重量%、好ましくは10重量%~50重量%である。10重量%未満だと粘度、表面張力などのインク特性は十分に満たすが、焼成後の電気抵抗が導電回路として十分な値ではなく、また、70重量%を超えると粘度、表面張力などのインク特性を満たさなくなるため、FPDの電極を形成するためのインクジェット用インクとして使用できない。

以下、本発明を実施例に基づいて説明する。これらの例は単なる例示であって、本発明を何ら限定するものではない。

(実施例1)

ヘリウムガス圧力0.5 Torrの条件下で銀(Ag)を蒸発させるガス中蒸発法によりAgの超微粒子を生成する際に、生成過程のAg超微粒子に $\alpha$ -テルピネオールとオクチルアミンとの20:1(容量比)の蒸気を接触させ、冷却捕集して回収し、 $\alpha$ -テルピネオール溶剤中に独立した状態で分散している平均粒子径0.008  $\mu\text{m}$ のAg超微粒子を25重量%含有するAg超微粒子独立分散液を調製した。この分散液1容量に対しアセトンを5容量加えて攪拌した。極性のアセトンの作用により分散液中の超微粒子は沈降した。2時間静置後、上澄みを除去し、再び最初と同じ量のアセトンを加えて攪拌し、2時間静置後、上澄みを除去した。この沈降物に新たに非極性炭化水素であるドデカンを加えて攪拌した。沈降していたAg超微粒子は約8 nmの粒径を持ち、粒子同士が完全に独立した状態でドデカン中に分散していたことが確かめられた。この分散液は非常に安定であって、常温で1ヶ月経過後でも沈降分離は見られなかった。この分散液中のAgの含量は23重量%、分散液粘度は8 mPa $\cdot$ sであり、表面張力は35 mN/mであった。

また、同様に、ヘリウムガス圧力0.5 Torrの条件下で銅(Cu)を蒸発させるガス中蒸発法によりCuの超微粒子を生成する際に、生成過程のCu超微粒子に $\alpha$ -テルピネオールとオクチルアミンとの20:1(容量比)の蒸気を接触させ、冷却捕集して回収し、 $\alpha$ -テルピネオール溶剤中に独立した状態で分散している平均粒子径0.007  $\mu\text{m}$ のCu超微粒子を27重量%含有するCu超

微粒子独立分散液を調製した。この分散液 1 容量に対しアセトン を 5 容量加えて攪拌した。極性のアセトンの作用により分散液中の超微粒子は沈降した。2 時間静置後、上澄みを除去し、再び最初と同じ量のアセトンを加えて攪拌し、2 時間静置後、上澄みを除去した。この沈降物に新たに非極性炭化水素であるドデカンを加えて攪拌した。沈降していた Cu 超微粒子は約 7 nm の粒径を持ち、粒子同士が完全に独立した状態でドデカン中に分散していたことが確かめられた。この分散液は非常に安定であって、常温で 1 ヶ月経過後でも沈降分離は見られなかった。この分散液中の Cu の含量は 25 重量%、分散液粘度は 9 mPa・s であり、表面張力は 37 mN/m であった。

得られた Ag 超微粒子独立分散液に対して Cu 超微粒子独立分散液を加えて、金属成分中の Cu の割合が 10 重量%になるようにしたものをインクとして用い、市販のピエゾ方式のシングルノズルを持つインクジェットプリンタを使い、ボロシリケートガラス基板上に幅 50  $\mu$ m、塗布厚 60  $\mu$ m、長さ 100 mm の細線を描画した。描画後、電気炉を用いて 300°C で 30 分間の焼成を行った。その結果、幅 50  $\mu$ m、厚さ 2.5  $\mu$ m の電極配線を作製でき、その比抵抗値は、 $9.0 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$  であった。また、この電極配線は、テープテストの結果、引き剥がし強度 4.5 kgf/mm<sup>2</sup> でも基板から剥離せず、高い密着力を示した。

次に、ハイビジョン用の画面比 16 : 9 のカラー PDP 42 型パネルに対し、金属超微粒子インクを素材として、絶対位置精度  $\pm 10 \mu$ m の大型 X-Y テーブルに 510  $\mu$ m のピッチ間隔の 512 個のマルチノズルを搭載したインクジェットプリンタを用いて、前面板のスキャン電極を形成し、また、同様のテーブルにピッチ間隔 900  $\mu$ m の 512 個のマルチノズルを搭載したインクジェットプリンタを用いて、背面板のアドレス電極を形成し、次いで PDP パネルに構成した。その電極形成工程及びパネル作製工程について、以下述べる。

画面比 16 : 9 の 42 型は、対角長が 1060 mm で、画素数は、前面板、背面板共に 1024 本であり、前面板のスキャン電極は 1024  $\times$  2 本、背面板のアドレス電極は 1024  $\times$  3 (RGB) 本から構成されている。電極ピッチはスキャン電極が 510  $\mu$ m、アドレス電極が 900  $\mu$ m であり、電極幅は 50  $\mu$ m、厚みは 2  $\mu$ m である。各ノズルからは 14.4 KHz の周期で 5 ~ 6 pL のイン

クが吐出されるように制御されている。インクとしては、A g 超微粒子独立分散液に対してC u超微粒子独立分散を加えて、金属成分中のC uの割合が10重量%になるようにしたものを使用した。

まず、スキャン電極のバス電極を形成するために、既に従来の工程でI T O電極が形成されている対角長1060mmで横縦の比が16：9の横長の2.8mm厚のボロシリケートガラス基板を、描画装置のX-Yテーブル上の所定の位置にロボット搬送し、テーブル上に真空吸着し、固定した。ガラス基板上の四隅に予め印字されている位置決めマーカ基準でガラス基板の正確な位置出しを行った後、引き出し電極形成のためのスペースをガラス基板端面の両サイドに各々幅15mm残して、ガラス基板の長手方向に描画を行った。インクはノズルから吐出されると基板上で約50 $\mu$ mの円状に広がり瞬時に乾燥した。この濃度のインクを使用して焼成後の膜厚が2 $\mu$ mとなるようにするために、各吐出により描画された円がヘッドのスキャン方向(X軸方向)に2/3づつ重なるように、すなわち、 $(50 \div 3) / (1 / 14400) \mu\text{m} / \text{秒} = 239.9 \text{mm} / \text{秒}$ の速度でヘッドの走査速度を制御した。X軸方向に走査して512本の描画を終了し、Y軸方向に200 $\mu$ m移動し、同様にX軸方向に走査して512本の描画を行い、512 $\times$ 2本の512画素のペア電極の描画を終了した。その後、Y軸方向に約261mm移動して、同様に512画素のペア電極の描画を行った。前面板のスキャン電極1024 $\times$ 2本を描画するのに約15秒かかった。最後に両端面に移動して、512本の各ノズルからのインク吐出組み合わせを調整して、引き出し電極を約5秒かかって形成した。描画装置へのガラス基板の搬入、真空吸着、位置決め、電極描画、引き出し電極描画、搬出までの工程が約60秒で完了した。これはスパッタ法の一万分の一であった。カートリッジの重量変化から、前面パネルのバス電極の形成のためのインクの使用量は金属重量換算で1.84gであることが分かった。これは、スパッタ法での材料使用重量の約五分之一であった。また、描画装置を十分に整備することによって描画線に全く不良個所が発生しないことが確認された。

乾燥描画電極の上から全面に約40 $\mu$ mの厚みで誘電体ガラスをスクリーン印刷機により塗布し、大気雰囲気ベルト炉に入れて600 $^{\circ}$ Cでのキープ時間が3

0分間となるような移動速度に設定して焼成を行った。

背面板のアドレス電極については、ガラス基板の上に直接に900 $\mu$ mのピッチ間隔でスキャン電極と同様に形成した。512本の描画を6回繰り返し、1024 $\times$ 3本のアドレス電極の形成を約13秒で終了した。背面板の電極形成工程においても、前面板と同様に搬入から搬出まで約60秒で完了し、スパッタ法に比べ、工程にかかる時間を一千分の一に短縮することが可能であった。

カートリッジの重量変化から、背面板のアドレス電極形成のためのインク使用量は金属重量換算で1.62gであることが分かった。また、描画線に不良個所は認められなかった。得られたアドレス電極の上に、スキャン電極と同様に誘電体ガラスを塗布し、ベルト炉で同様の焼成を行った。

次いで、上記のようにして電極の形成された前面板、背面板共に通常の製造工程に戻し、両者を封着し、排気し、ガス封入を行った後、エージング処理を行い、PDPパネルとして組み立てた。このパネルに対し、1000時間連続の点灯試験を行ったところ、電極の耐久性が十分なものであることが確認された。また、このパネルは、従来技術の方法で製造されたパネルと比べても、画像に差異は認められなかった。

#### 産業上の利用の可能性

本発明によれば、金属超微粒子及び分散剤を含む金属超微粒子独立分散液からなるインクジェット用インクを用い、インクジェットプリンタでFPDの電極形成を行うので、使用材料の無駄がなく、また、製造工程を短縮できることにより製造コストの低減が可能となる。

## 請求の範囲

1. 金属超微粒子及び分散剤を含む金属超微粒子独立分散液からなるインクジェット用インクを用いてフラットパネルディスプレイの電極を形成することを特徴とするフラットパネルディスプレイの電極形成方法。

2. 前記インクジェット用インクとして、ガス雰囲気中でかつ第1溶剤の蒸気の存在下で金属を蒸発させることにより溶剤中に金属超微粒子が分散した金属超微粒子分散液を得る第1工程と、該第1工程で得られた分散液に低分子量の極性溶剤である第2溶剤を加えて該金属超微粒子を沈降させ、その上澄み液を取り除くことにより該第1溶剤を実質的に除去する第2工程と、このようにして得られた沈降物に第3溶剤を加えて金属超微粒子の独立分散液を得る第3工程とから製造された、金属超微粒子及び分散剤を含む金属超微粒子独立分散液を用いることを特徴とする請求項1記載のフラットパネルディスプレイの電極形成方法。

3. 前記第1工程、又は第3工程、又は第1工程と第3工程との両工程で分散剤を加えることを特徴とする請求項2記載のフラットパネルディスプレイの電極形成方法。

4. 前記金属超微粒子が粒径100nm以下であり、前記金属超微粒子独立分散液の粘度が1~100mPa・s、その表面張力が25~80mN/mであることを特徴とする請求項1記載のフラットパネルディスプレイの電極形成方法。

5. 前記金属超微粒子が粒径100nm以下であり、前記金属超微粒子独立分散液の粘度が1~100mPa・s、その表面張力が25~80mN/mであることを特徴とする請求項2記載のフラットパネルディスプレイの電極形成方法。

6. 前記分散剤がアルキルアミン、カルボン酸アミド、アミノカルボン酸塩の中から選ばれた1つ若しくは複数のものであることを特徴とする請求項1記載のフラットパネルディスプレイの電極形成方法。

7. 前記分散剤がアルキルアミン、カルボン酸アミド、アミノカルボン酸塩の中から選ばれた1つ若しくは複数のものであることを特徴とする請求項2記載のフラットパネルディスプレイの電極形成方法。



8. 前記分散剤がアルキルアミン、カルボン酸アミド、アミノカルボン酸塩の中から選ばれた1つ若しくは複数のものであることを特徴とする請求項4記載のフラットパネルディスプレイの電極形成方法。

9. 前記アルキルアミンの主鎖の炭素数が4～20であることを特徴とする請求項6記載のフラットパネルディスプレイの電極形成方法。

10. 前記アルキルアミンの主鎖の炭素数が4～20であることを特徴とする請求項7記載のフラットパネルディスプレイの電極形成方法。

11. 前記アルキルアミンの主鎖の炭素数が4～20であることを特徴とする請求項8記載のフラットパネルディスプレイの電極形成方法。

12. 前記アルキルアミンが第1級アルキルアミンであることを特徴とする請求項6記載のフラットパネルディスプレイの電極形成方法。

13. 前記アルキルアミンが第1級アルキルアミンであることを特徴とする請求項7記載のフラットパネルディスプレイの電極形成方法。

14. 前記アルキルアミンが第1級アルキルアミンであることを特徴とする請求項8記載のフラットパネルディスプレイの電極形成方法。

15. 前記分散液が、分散媒として、主鎖の炭素数6～20の非極性炭化水素、水、及び炭素数が15以下のアルコール系溶剤から選ばれた少なくとも1種の溶剤を含んでいることを特徴とする請求項1記載のフラットパネルディスプレイの電極形成方法。

16. 前記分散液が、分散媒として、主鎖の炭素数6～20の非極性炭化水素、水、及び炭素数が15以下のアルコール系溶剤から選ばれた少なくとも1種の溶剤を含んでいることを特徴とする請求項2記載のフラットパネルディスプレイの電極形成方法。

17. 前記分散液が、分散媒として、主鎖の炭素数6～20の非極性炭化水素、水、及び炭素数が15以下のアルコール系溶剤から選ばれた少なくとも1種の溶剤を含んでいることを特徴とする請求項4記載のフラットパネルディスプレイの電極形成方法。

18. 前記分散液が、分散媒として、主鎖の炭素数6～20の非極性炭化水素、水、及び炭素数が15以下のアルコール系溶剤から選ばれた少なくとも1種の溶

剤を含んでいることを特徴とする請求項 6 記載のフラットパネルディスプレイの電極形成方法。

19. 前記分散液が、分散媒として、主鎖の炭素数 6 ~ 20 の非極性炭化水素、水、及び炭素数が 15 以下のアルコール系溶剤から選ばれた少なくとも 1 種の溶剤を含んでいることを特徴とする請求項 7 記載のフラットパネルディスプレイの電極形成方法。

20. 前記分散液が、分散媒として、主鎖の炭素数 6 ~ 20 の非極性炭化水素、水、及び炭素数が 15 以下のアルコール系溶剤から選ばれた少なくとも 1 種の溶剤を含んでいることを特徴とする請求項 9 記載のフラットパネルディスプレイの電極形成方法。

21. 前記分散液が、分散媒として、主鎖の炭素数 6 ~ 20 の非極性炭化水素、水、及び炭素数が 15 以下のアルコール系溶剤から選ばれた少なくとも 1 種の溶剤を含んでいることを特徴とする請求項 12 記載のフラットパネルディスプレイの電極形成方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/10574

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> G09F9/30, G09F9/00, H01J11/02, H01J9/02, G02F1/1343, C09D 11/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> G09F9/30

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
 Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2002  
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2002 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 11-317152 A (Canon Inc.), 16 November, 1999 (16.11.1999) (Family: none)	1

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:  
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
 "E" earlier document but published on or after the international filing date  
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed  
 "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
14 February, 2002 (14.02.02)

Date of mailing of the international search report  
26 February, 2002 (26.02.02)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/10574

**Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)**

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1.  Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
  
2.  Claims Nos.:  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
  
3.  Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

**Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)**

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

A matter common to claims 1 to 21 is the matter described in claim 1. It is, however, obvious that this matter is not novel because it is disclosed in document JP 11-317152 A (Cannon Inc.), from page 5, right column, line 49 to page 6, left column, line 25 and from page 12, right column, line 29 to page 13, left column, line 10. Since the constitution is hence within the scope of the prior art, this common matter is not regarded as a special technical matter in the meaning of the second sentence in Rule 13.2 of the Regulations under the PCT.

Therefore, claim 1, claims 2, 3, 5, 7, 10, 13, 16, and 19, claims 4, 8, 11, 14, and 17, claims 6, 9, 12, 18, 20, and 21, and claim 15 do not comply with the requirement of unity of invention.

1.  As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2.  As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3.  As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
  
4.  No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:  
Claim 1

**Remark on Protest**  The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.  
 No protest accompanied the payment of additional search fees.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
 Int. Cl<sup>7</sup>  
 G09F9/30, G09F9/00, H01J11/02, H01J9/02,  
 G02F1/1343, C09D 11/00

B. 調査を行った分野  
 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))  
 Int. Cl<sup>7</sup>  
 G09F9/30

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの  
 日本国実用新案公報 1926-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2002年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2002年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2002年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献


引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 11-317152 A (キャノン株式会社) 1999. 11. 16 (ファミリーなし)	1

C欄の続きにも文献が列挙されている。  パテントファミリーに関する別紙を参照。

\* 引用文献のカテゴリー  
 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献  
 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 14. 02. 02  
 国際調査報告の発送日 26.02.02

国際調査機関の名称及びあて先  
 日本国特許庁 (ISA/JP)  
 郵便番号100-8915  
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)  
 高木 彰  3X 2922  
 電話番号 03-3581-1101 内線 6737

## 第 I 欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第 1 ページの 2 の続き)

法第 8 条第 3 項 (PCT 17 条 (2) (a)) の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1.  請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2.  請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3.  請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、従属請求の範囲であって PCT 規則 6.4 (a) の第 2 文及び第 3 文の規定に従って記載されていない。

## 第 II 欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第 1 ページの 3 の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるときの国際調査機関は認めた。

請求の範囲 1 - 21 に共通の事項は、請求の範囲 1 に記載の事項であるが、この事項は文献 JP 11-317152 A (キャノン株式会社) 第 5 頁右欄第 49 行目～第 6 頁左欄第 25 行目及び第 12 頁右欄第 29 行目～第 13 頁左欄第 10 行目に開示されているから、新規でないことが明確になった。したがって、上記構成は先行技術の域を出ないから、PCT 規則 13.2 の第 2 文の意味において、この共通事項は特別な技術事項ではない。

したがって、請求の範囲 1 と請求の範囲 2, 3, 5, 7, 10, 13, 16, 19 と請求の範囲 4, 8, 11, 14, 17 と請求の範囲 6, 9, 12, 18, 20, 21 と請求の範囲 15 は発明の単一性の要件を満たしていない。

1.  出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2.  追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3.  出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4.  出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

請求の範囲 1

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。