



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2008년02월14일  
 (11) 등록번호 10-0803498  
 (24) 등록일자 2008년02월04일

(51) Int. Cl.  
*H01B 1/08* (2006.01) *H01B 1/22* (2006.01)  
*H01B 1/16* (2006.01) *C08K 3/22* (2006.01)  
 (21) 출원번호 10-2006-0022434  
 (22) 출원일자 2006년03월09일  
 심사청구일자 2006년03월09일  
 (65) 공개번호 10-2006-0099443  
 (43) 공개일자 2006년09월19일  
 (30) 우선권주장  
 60/660,013 2005년03월09일 미국(US)  
 11/369,551 2006년03월07일 미국(US)  
 (56) 선행기술조사문헌  
 KR 1019940700730

(73) 특허권자  
**이 아이 듀폰 디 네모아 앤드 캄파니**  
 미합중국 델라웨어주 (우편번호 19898) 윌밍톤시  
 마켓트 스트리트 1007  
 (72) 발명자  
**바커, 마이클, 에프.**  
 미국 27616 노쓰 캐롤라이나주 랄레이 미즈너 레  
 인 10142  
**하야카와, 게이이찌로**  
 일본 도쿄도 스기나미꾸 아사가야 기마 2-33-19  
**스미스, 제롬, 데이비드**  
 미국 27513 노쓰 캐롤라이나주 캐리 무스카딘 코  
 트 103  
 (74) 대리인  
**김영, 장수길**

전체 청구항 수 : 총 16 항

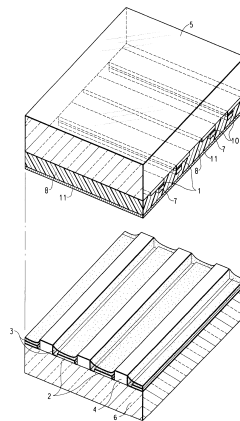
심사관 : 이영재

**(54) 흑색 전도성 조성물, 흑색 전극 및 그의 형성 방법**

**(57) 요약**

본 발명은 흑색 전도성 조성물, 이러한 조성물로부터 만들어진 흑색 전극 및 이러한 전극의 형성 방법에 관한 것이다. 특히, 본 발명은 교류 디스플레이 패널 분야를 비롯한 평면 패널 디스플레이 분야와 관련된 것이다. 더 나아가서는, 본 발명은 Ba, Ru, Ca, Cu, Sr, Bi, Pb 및 희토류 금속으로부터 선택된 2개 이상의 원소의 산화물로부터 선택된 전도성 금속 산화물 및 광가교결합성 중합체를 사용한 조성물에 관한 것이다. 이들 조성물은 평면 패널 디스플레이 분야에 대한 광화상형성가능 흑색 전극을 제조하는 데 특히 유용하다.

**대표도** - 도1



**특허청구의 범위**

**청구항 1**

(I) (a) Ba, Ru, Ca, Cu, Sr, Bi, Pb, 및 희토류 금속으로부터 선택되는 2 이상의 원소의 산화물로부터 선택된, 금속성 또는 반-금속성 전도성을 가지며, 2 내지 20  $\text{m}^2/\text{g}$ 의 표면적 대 중량비를 가지는 금속 산화물;

(b) 유리 전이 온도가 300°C 내지 600°C이고, 표면적 대 중량비가 10  $\text{m}^2/\text{g}$  이하이고, 입자의 85 중량% 이상의 크기가 0.1 내지 10  $\mu\text{m}$ 인 무기 결합체

를 포함하는 무기 물질의 미분 입자가,

(II) (a) (1) C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> 알킬 아크릴레이트, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> 알킬 메타크릴레이트, 스티렌, 치환 스티렌 또는 이들의 조합물을 포함하는 비산성 공단량체 및

(2) 에틸렌계 불포화 카르복실산 함유 잔기를 포함하는 산성 공단량체(여기서, 2 내지 20%의 카르복실산 함유 잔기는 제1 및 제2 관능 단위를 갖는 반응성 분자와 반응하고, 상기 제1 관능 단위는 비닐기이고, 제2 관능 단위는 카르복실산 잔기와 반응하여 화학 결합을 형성할 수 있고; 산 함량이 전체 중합체 중량의 10 중량% 이상이고, 유리 전이 온도가 50 내지 150°C이고, 중량 평균 분자량이 2,000 내지 250,000인 공중합체, 혼성중합체 또는 이들의 혼합물을 형성할 수 있음)

를 각각 포함하는 공중합체, 혼성중합체 또는 이들의 혼합물인 수성 현상가능한 광개교결합성 중합체, 및

(b) 유기 용매

를 포함하는 유기 매질에 분산되어 있는 것

을 포함하는 조성물.

**청구항 2**

제1항에 있어서, 금속성 또는 반-금속성 전도성을 가지는 상기 금속 산화물이 Ba, Ru, Ca, Cu, La, Sr, Y, Nd, Bi 및 Pb로부터 선택된 2 이상의 원소의 산화물로부터 선택되는 조성물.

**청구항 3**

제1항에 있어서, 상기 비닐기가 메타크릴레이트, 아크릴레이트 기 또는 이들의 혼합물로부터 선택되는 조성물.

**청구항 4**

제1항에 있어서, 상기 제2 관능 단위가 에폭사이드, 알코올, 아민 또는 이들의 혼합물로부터 선택되는 조성물.

**청구항 5**

제1항에 있어서, 상기 무기 물질이 RuO<sub>2</sub>, 루테튬계 폴리나리 옥사이드 또는 이들의 혼합물을 추가로 포함하는 조성물.

**청구항 6**

제1항에 있어서, 상기 무기 물질이 Au, Ag, Pd, Pt, Cu 또는 이들의 혼합물을 추가로 포함하는 조성물.

**청구항 7**

제1항에 있어서, 상기 유기 매질이 1종 이상의 광개시제를 추가로 포함하는 조성물.

**청구항 8**

제1항에 있어서, 상기 유기 매질이 광경화성 단량체를 추가로 포함하는 조성물.

**청구항 9**

제1항에 있어서, 상기 무기 결합제가, 유리 결합제 조성물의 총 중량%에 대해: 55 내지 85% Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 2 내지 20% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>을 포함하며, 상기 유리 결합제 조성물은 무연인 조성물.

**청구항 10**

제1항에 있어서, 스크린-인쇄에 적합한 페이스트의 형상인 조성물.

**청구항 11**

제1항의 조성물의 층을 포함하며, 상기 조성물이 유기 용매를 제거하기 위해 건조된 것인 시트.

**청구항 12**

제1항의 조성물의 층을 포함하며, 상기 조성물이 유기 매질을 제거하고 무기 물질을 소결하기 위해 가열된 것인 기관.

**청구항 13**

제1항의 조성물로부터 형성된 흑색 전극.

**청구항 14**

제6항의 조성물로부터 형성된 단일층의 흑색 전극.

**청구항 15**

제13항 또는 제14항의 전극을 포함하는 평면 패널 디스플레이 장치.

**청구항 16**

제9항에 있어서, 상기 무기 결합제가, 유리 결합제 조성물의 총 중량%에 대해: 0 초과 20% 이하의 SiO<sub>2</sub>, 0 초과 5% 이하의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0 초과 20% 이하의 ZnO, 0 초과 15% 이하의 BaO, CaO 및 SrO, 및 0 초과 3% 이하의 Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, Cs<sub>2</sub>O, Li<sub>2</sub>O 및 이들의 혼합물로부터 선택된 하나 이상의 산화물을 더 포함하는 조성물.

**명세서**

**발명의 상세한 설명**

**발명의 목적**

**종래기술의 문헌 정보**

- <21> [문헌 1] 미국 특허 제4,912,019호
- <22> [문헌 2] 미국 특허 제4,925,771호
- <23> [문헌 3] 미국 특허 제5,049,480호
- <24> [문헌 4] 미국 특허 제6,342,322호
- <25> [문헌 5] 미국 특허 제5,851,732호
- <26> [문헌 5] 미국 특허 제6,075,319호
- <27> [문헌 6] 미국 특허 제3,583,931호
- <28> [문헌 7] 미국 특허 제3,380,831호

**발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술**

<29> 본 출원은 2005년 3월 9일자 출원된 미국 임시 출원 60/660,013호의 우선권을 주장한다.

<30> 발명이 속하는 기술분야

<31> 본 발명은 흑색 전도성 조성물, 이러한 조성물로부터 만들어진 흑색 전극 및 이러한 전극의 형성 방법에 관한 것이다. 특히, 본 발명은 교류 디스플레이 패널 분야를 비롯한 평면 패널 디스플레이 분야와 관련된 것이다. 더 나아가서는, 본 발명은 Ba, Ru, Ca, Cu, Sr, Bi, Pb 및 희토류 금속로부터 선택된 2개 이상의 원소의 산화물로부터 선택된 전도성 금속 산화물 및 광가교결합성 중합체를 사용한 조성물에 관한 것이다. 이들 조성물은 평면 패널 디스플레이 분야에 대한 광화상형성가능(photoimageable) 흑색 전극을 제조하는 데 특히 유용하다.

<32> 종래기술

<33> 산업계에서는 더 소형이면서 더 값싼 전자 소자를 제조하고 더 높은 성능 해상도를 제공하는 것이 추세이기 때문에, 이러한 소자를 제조하기 위한 새로운 화상형성가능 물질을 개발하는 것이 필요하다. 통상의 스크린-프린팅법과 비교하면, 광-패턴 기술은 단일하고 더 미세한 라인 및 공간 해상도를 제공한다. 예컨대 Dupont사의 FODEL(등록상표) 프린팅 시스템과 같은 광-패턴 방법은 미국 특허 제4,912,019호, 제4,925,771호 및 제5,049,480호에 기재된 바와 같은 광화상형성가능 유기 매질을 사용하는데, 이에 의하면 기판이 처음에 완전히 광화상형성가능 후막 조성물로 피복(프린팅, 분무, 코팅 또는 적층화)되고 건조된다. 패턴을 갖는 광마스크(photomask)를 통하여 화학선 조사로써 광화상형성가능 후막 조성물을 노출시킴으로써 패턴의 화상(image)이 생성된다. 노광된 기판은 이후 현상된다. 패턴의 비노광부는 씻겨 없어지고, 광화상형성된 후막 조성물이 기판에 남게되고, 다음에 이를 소성하여 유기 물질을 제거하고 무기 물질을 소결시킨다. 이러한 광-패턴법은 기판의 매끄러움, 무기 입도 분포, 노광 및 현상 가변요소에 따라, 약 30 μm의 라인 해상도를 나타낸다. 이러한 기술이 평면 패널 디스플레이 분야, 예컨대 플라즈마 디스플레이 패널의 제조에 유용함이 밝혀져 있다.

<34> AC 플라즈마 디스플레이 패널(PDP) 소자에서의 화상의 해상도 및 선명도는 전극 폭, 상호연결하는 전도체의 피치(pitch) 및 유전층의 투명도에 의존한다. 이들 물질이 통상의 패터닝 기술 예컨대 스크린 프린팅, 스퍼터링 또는 화학적 에칭 방법에 의하여 적용될 때, 전극 및 상호연결하는 전도체 패턴의 형성에 대한 미세 라인 및 공간 해상도를 얻기에 어려움이 있다. 더구나, 디스플레이 콘트라스트를 개선하기 위하여, 전방 유리 기판에 배치된 전극 및 전도체로부터의 외부 광의 반사를 줄이는 것이 필수적이다. 이러한 반사 감소는 전극 및 전도체를 디스플레이의 전방 플레이트를 통하여 볼 때 흑색으로 만듦으로써 가장 용이하게 달성할 수 있다.

<35> 카키누마(Kakinuma)의 미국 특허 제6,342,322호에 기재된 바와 같은 조성물은, "(a) 카르복시기 함유 감광성 중합체... (b) 희석제, (c) 광중합 개시제; (d) 무기 파우더, 및 (e) 안정제...가 조합하여 포함된 감광성 조성물"을 개시하고 있다. 흑색 매트릭스에 사용되는 감광성 조성물은 추가로 흑색 안료를 포함한다. 흑색 색조를 갖기 위해 페이스트가 요구되는 경우, Fe, Co, Cu, Cr, Mn, 및 Al 중에서 선택되는 하나 이상의 구성원들의 주 성분으로서 함유하는 금속 산화물로 형성된 흑색 안료가 추가로 혼입될 수 있다. 카키누마 특허에서 개시된 이들 흑색 안료는 순수한 상태에서는 전도성이지만, 종종 흑색 전도체의 낮은 연화점 유리에서는 부분적으로 분해되어서, 연소된 상태에서 본질적으로 비전도성인 막을 초래한다. 2층 구조에서 (예를 들어, 흑색 전도성 층이 전방 패널에 있는 패턴화된 전도성 산화주석(SnO<sub>2</sub>) 또는 인듐 주석 산화물(ITO)과 인접하고, 더 전도성인 층, 전형적으로 미세하게 쪼개진 Ag 입자로 만들어진 층이 흑색 전도층의 상부에 형성된 경우), 흑색 전도층에서의 향상된 전도성이 버스 전극에서 패턴화된 전도성 SnO 또는 ITO 층으로의 전자 흐름을 개선시킨다.

<36> 다른 흑색 안료, 두드러지게는 카키누마 문헌에서 개시된 흑연 및(또는) 카본 블랙은 공기 중에서 연소 동안에 열화(degrade)되어 전도성 및 흑색 전도층에 콘트라스트를 부여하는 능력을 잃게 된다.

**발명이 이루고자 하는 기술적 과제**

<37> 본 발명은 광패턴법에서 사용되는 광경화성 중합체를 함유하는 광화상형성가능 후막 조성물에 관한 것이다. 본 발명의 조성물은 광패턴법에서 사용되는 광화상형성가능 후막 조성물을 사용함으로써 제작된, 미국 특허 제5,851,732호 및 제6,075,319호에 기재된 바와 같이 흑색 전극이 기판과 전도체 전극 배치 사이에 존재하는 PDP 소자와 같은 평면 패널 디스플레이 분야에서 특히 유용하다. 특히, 본 발명의 광화상형성가능 조성물은 금속성 또는 반-금속성 전도성을 갖는, 2 이상의 희토류 금속의 금속 산화물을 사용한다.

**발명의 구성 및 작용**

<38> 본 발명의 요약

- <39> 본 발명은,
- <40> (I) (a) Ba, Ru, Ca, Cu, Sr, Bi, Pb, 및 희토류 금속으로부터 선택되는 2 이상의 원소의 산화물로부터 선택된, 금속성 또는 반-금속성 전도성을 가지며, 2 내지 20  $\frac{m^2}{g}$ 의 표면적 대 중량비를 가지는 금속 산화물;
- <41> (b) 유리 전이 온도가 300°C 내지 600°C이고, 표면적 대 중량비가 10  $\frac{m^2}{g}$  이하이고, 입자의 85 중량% 이상의 크기가 0.1 내지 10  $\mu m$ 인 무기 결합체
- <42> 를 포함하는 무기 물질의 미분 입자가,
- <43> (II) (a) (1) C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> 알킬 아크릴레이트, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> 알킬 메타크릴레이트, 스티렌, 치환 스티렌 또는 이들의 조합물을 포함하는 비산성 공단량체 및
- <44> (2) 에틸렌계 불포화 카르복실산 함유 잔기를 포함하는 산성 공단량체(여기서, 2 내지 20%의 카르복실산 함유 잔기는 제1 및 제2 관능 단위를 갖는 반응성 분자와 반응하고, 상기 제1 관능 단위는 비닐기이고, 제2 관능 단위는 카르복실산 잔기와 반응하여 화학 결합을 형성할 수 있고; 산 함량이 전체 중합체 중량의 10 중량% 이상이고, 유리 전이 온도가 50 내지 150°C이고, 중량 평균 분자량이 2,000 내지 250,000인 공중합체, 혼성중합체 또는 이들의 혼합물을 형성할 수 있음)
- <45> 를 각각 포함하는 공중합체, 혼성중합체 또는 이들의 혼합물인 수성 현상가능한 광가교결합성 중합체, 및
- <46> (b) 임의의 광개시 시스템; 및
- <47> (c) 유기 용매
- <48> 를 포함하는 유기 매질에 분산되어 있는 것
- <49> 을 포함하는 조성물에 관한 것이다. 문헌 [Introduction to Solid State Physics, Third Edition, Charles Kittel. Ed. P. 253]에서 금속/반-금속의 정의를 참조한다.
- <50> 나아가, 본 발명은 유기 물질이 실질적으로 제거되고 무기 물질이 소결된, 상기 조성물의 층을 포함하는 물품에 관한 것이다. 다른 실시양태로 상기 조성물로부터 형성된 전극도 포함된다.
- <51> **발명의 상세한 설명**
- <52> 본 발명의 조성물은 무기 물질, 예컨대 유기 매질 중에 분산된 유리 프리트 및 전기 전도성 입자와 함께 광경화성 중합체를 사용한다. 광화상형성가능 조성물의 주요 성분들을 아래에 기재한다.
- <53> **I. 무기 물질**
- <54> **A. 전도성 금속산화물 입자(금속성 또는 반-금속성 전도성을 갖는 산화물)**
- <55> 본 발명의 전도성 흑색 조성물은 Ba, Ru, Ca, Cu, Sr, Bi, Pb, 및 희토류 금속으로부터 선택된 2개 이상의 원소의 산화물을 포함하는 무기 물질의 미분 입자를 함유한다. 특히, 이들 산화물은 금속성 또는 반-금속성 전도성을 갖는 금속 산화물이다. 희토류 금속으로 스칸듐(Sc) 및 이트륨(Y) (원소 번호 21 및 39) 및 La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, 및 Lu (원소 번호 57에서 71)을 비롯한 란타넘족 원소가 있다. 바람직한 산화물은 Ba, Ru, Ca, Cu, La, Sr, Y, Nd, Bi, 및 Pb으로부터 선택된 2개 이상의 원소이다.
- <56> 본 발명의 금속 산화물(들)의 표면적-대-중량비는 2 내지 20  $\frac{m^2}{g}$ 의 범위에 있다. 한 실시양태로서, 그 범위는 5 내지 15  $\frac{m^2}{g}$ 이다. 다른 실시양태로, 표면적 대 중량비의 범위는 6 내지 10  $\frac{m^2}{g}$ 이다.
- <57> **B. 임의의 전기 전도성 입자**
- <58> 본 발명의 전도성 흑색 조성물은 추가로, RuO<sub>2</sub> 및(또는) 루테튬 기초 폴리나리(polynary) 산화물을 전도성 금속 산화물 성분으로서 함유할 수 있다.
- <59> 루테튬계 폴리나리 산화물은 하기식으로 표현되는 Ru<sup>+4</sup>, Ir<sup>+4</sup> 또는 이들의 혼합물(M<sup>n</sup>)의 다성분 화합물인 파이로클로(pyrochlore) 산화물의 한 유형이다.

- <60>  $(M_xBi_{2-x})(M'_yM''_{2-y})O_{7-z}$
- <61> M은 이트륨, 탈륨, 인듐, 카드뮴, 납, 구리, 및 희토류 물질로 이루어진 군에서 선택된다.
- <62> M'은 백금, 티타늄, 크롬, 로듐, 및 안티몬으로 이루어진 군에서 선택된다.
- <63> M''은 루테튬, 이리듐 또는 이들의 혼합물이다.
- <64> x은 0-2이나 1가 구리에 대해서는  $x \leq 1$ 이다.
- <65> y는 0-0.5이나, M'이 로듐이거나 백금, 티타늄, 크롬, 로듐, 또는 안티몬이 한 개보다 많을 때, y는 0-1이다.
- <66> z는 0-1이나, M이 2가 납 또는 카드뮴일 때 z는 적어도 약 x/2와 동등하다.
- <67> 루테튬 파이로클로 산화물은 본원에 참고문헌으로 혼입되어 있는 미국 특허 제3,583,931호에 상세히 기술되어 있다.
- <68> 바람직한 루테튬 폴리나리 산화물은 비스무스 루테네이트  $Bi_2Ru_2O_7$ , 납 루테네이트  $Pb_2Ru_2O_6$ ,  $Pb_{1.5}Bi_{0.5}Ru_2O_{6.5}$ ,  $PbBiRu_2O_{6.75}$  및  $GdBiRu_2O_6$ 이다. 이들 물질은 순수한 형태로 용이하게 얻을 수 있다. 이들은 유리 결합체에 의하여 불리하게 영향받지 않고 공기중에서 약 1000℃까지 가열될 때조차도 안정하다.
- <69> 루테튬 산화물 및(또는) 루테튬 파이로클로 산화물은 유기 매질을 포함하는 전체 조성물의 중량을 기준으로 4-50 wt%의 비율로, 바람직하게는 6-30%, 더 바람직하게 5-15%, 아주 바람직하게는 9-12%로 사용된다.
- <70> 임의로, 본 발명의 조성물은 추가로 금, 은, 백금, 팔라듐, 구리 및 이들의 혼합물을 비롯한 귀금속을 포함할 수 있다. 이들 전기 전도성 금속은 임의로 흑색 조성물에 첨가될 수 있다. 구형 입자 및 플레이크(막대기, 원뿔, 판형)를 비롯한 거의 모든 형태의 금속 파우더를 본 발명의 실시예에 사용할 수 있다. 바람직한 금속 파우더는 금, 은, 백금, 팔라듐, 구리 및 이들의 혼합물이다. 입자가 구형인 것이 바람직하다. 본 발명의 분산체는 입자 크기가 0.1  $\mu m$  미만의 고체를 유의량으로 함유해서는 안된다. 이러한 작은 크기의 입자가 존재할 경우, 이들의 필름 또는 층을 소성하여 유기 매질을 제거하고 무기 결합체 및 금속 고체의 소결을 수행하는 데 있어서 유기 매질을 완전히 탈지시키기가 어렵다. 분산체를 사용하여 후막 페이스트를 제조할 때(이는 대개 스크린 프링팅으로 적용된다), 최대 입자 크기는 스크린의 두께를 초과해서는 안된다. 전도성 고체의 중량의 적어도 80퍼센트가 0.5-10  $\mu m$  범위 내에 있는 것이 바람직하다.
- <71> 본 발명의 흑색 전도성 조성물은 버스 전극의 2층 구조로 흑색 전극층에 사용될 수 있다. 전형적으로, 버스 전극은 고전도성 금속층 및 그의 하부층으로서(버스 전극과 투명 기관 사이) 흑색 전극을 포함한다. 본 발명의 조성물은 그러한 적용에 적합하다. 본 발명의 흑색 전극층은 필요 성분으로서 상기 (A)에 기재한 바와 같은 전도성 금속 옥사이드를 포함한다. 상기 (A)의 전도성 금속 산화물 외에, 흑색 전극층도 또한 임의로 하기 (B)에 기재한 전도성 금속 입자를 포함할 수 있다. 흑색 전극층이 (B)의 전도성 금속 입자를 포함하는 경우, 단층 구조가 사용될 수 있다(즉 고전도성 금속층 및 흑색 전극층이 하나의 층에 조합됨).
- <72> 또한, 임의의 전기 전도성 금속 입자의 중량에 대한 표면적의 비율은 20  $m^2/g$ , 바람직하게는 10  $m^2/g$ 을 초과하지 않는 것이 바람직하고, 5  $m^2/g$ 을 초과하지 않는 것이 더 바람직하다. 중량에 대한 표면적의 비율이 20  $m^2/g$ 을 초과하는 금속 입자가 사용되는 경우, 동반되는 무기 결합체의 소결 특성이 악영향을 받는다. 적절한 탈지(burnout)를 얻기 어렵고, 블리스터(blister)가 발생할 수 있다.
- <73> 필요한 것은 아니지만, 종종 산화구리를 첨가하여 접착성을 향상시킨다. 산화구리는 미분된 입자, 바람직하게는 크기가 약 0.1 내지 5 마이크론의 범위인 입자의 형태로 존재해야 한다. 산화구리가  $Cu_2O$ 로서 존재하는 경우, 이는 전체 조성물의 약 0.1 내지 약 3 중량%를 차지하고, 바람직하게는 약 0.1 내지 약 1.0 중량%를 차지한다.  $Cu_2O$ 의 일부 또는 전부가 등몰량의  $CuO$ 로 대체될 수 있다.
- <74> **C. 무기 결합체**
- <75> 본원에 기재된 전기 전도성 분말은 유기 매질 중에서 미세 분산되고, 무기 결합체가 수반하고, 금속 옥사이드, 세라믹, 및 다른 분말 또는 고체와 같은 충전제가 임의로 수반된다.
- <76> 무기 결합체와 본원에서 일반적으로 사용되는 유리 프릿의 기능은 입자를 서로에 대해 그리고 분사 후 기관에 대해 결합하기 위한 것이다. 무기 결합체의 예로는, 유리 결합체(프릿), 금속 산화물 및 세라믹스가 포함된다.

조성물에 유용한 다수의 유리 결합제는 당업계에서 통상적이다. 몇가지 예로는, 보로실리케이트 및 알루미늄실리케이트 유리가 포함된다. 추가의 예로는, 산화물의 조합, 예컨대 단독으로 또는 서로 조합하여 사용되어 유리 결합제를 형성할 수 있는 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CdO, CaO, BaO, ZnO, SiO<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>O, Li<sub>2</sub>O, PbO, 및 ZrO의 조합이 포함된다. 두꺼운 막 조성물에 유용한 통상적인 금속 산화물은 당업계에서 통상적이며, 예컨대, ZnO, MgO, CoO, NiO, FeO, MnO 및 이들의 혼합물일 수 있다.

<77> 사용된 상기 유리 프리트는 가장 바람직하게는 납 보로실리케이트 프리트, 비스무쓰, 카드뮴, 바륨, 칼슘 또는 기타 알칼리토 보로실리케이트 프리트와 같은 보로실리케이트 프리트이다. 그러한 유리 프리트의 제조 방법은 공지되어 있고, 예컨대, 산화물 형태의 유리의 성분들을 함께 용융시키고, 그러한 용융된 조성물을 물에 부어 프리트를 형성하는 것으로 이루어진다. 물론, 배치 성분은 통상적인 프리트 제조의 조건하에서 원하는 산화물을 생성할 임의의 화합물일 수 있다. 예컨대, 보릭 옥사이드는 붕산으로부터 수득될 것이고, 실리콘 디옥사이드는 플린트로부터 생성될 것이고, 바륨 옥사이드는 바륨 카보네이트로부터 생성될 것 등이다. 상기 유리는 바람직하게는 물과 함께 불 밑에서 밀링되어 프리트의 입자 크기를 감소시키고 실질적으로 균일한 크기의 프리트를 수득한다. 이어서, 이는 물에 정치되어 미세물을 분리하고, 미세물을 포함하는 상청 유체를 제거한다. 다른 분류 방법도 또한 사용될 수 있다.

<78> 한 실시양태에서, 유리 결합제는 무연 Bi계 비정질 유리 프리트이다. 다른 가능한 무연 저용융 유리는 P계 또는 Zn-B계 조성물이다. 그러나, P계 유리는 양호한 내수성을 가지지 않고, Zn-B 유리는 비정질 상태를 수득하기가 어려워서, Bi계 유리가 바람직하다. Bi 유리는 알칼리 금속을 첨가하지 않고 상대적으로 낮은 용점을 가지도록 제조될 수 있으며, 분말을 제조하는데 문제가 거의 없다. 본 발명에서는, 이하의 특성을 갖는 Bi 유리가 무연 조성물에 대해 가장 바람직하다.

<79> (I) 무연 유리 조성물:

<80> 55-85 중량% Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

<81> 0-20 중량% SiO<sub>2</sub>

<82> 0-5 중량% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

<83> 2-20 중량% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

<84> 0-20 중량% ZnO

<85> 0-15 중량% BaO, CaO, 및 SrO (산화물 혼합물의 경우, 최대 총량은 15 중량% 이하)로부터 선택된 1종 이상의 산화물

<86> 0-3 중량% Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, Cs<sub>2</sub>O 및 Li<sub>2</sub>O (산화물 혼합물의 경우, 최대 총량은 3중량% 이하)로부터 선택된 1종 이상의 산화물

<87> (II) 연화점: 400-600 °C

<88> 본 명세서에서는, "연화점"은 시차 열 분석 (DTA)에 의해 결정된 연화점을 의미한다.

<89> 본 발명에 사용된 유리 결합제는 바람직하게는 D<sub>50</sub> (즉, 입자의 1/2이 특정 크기보다 작고 1/2이 특정 크기보다 큰 점)이 마이크로트랙(Microtrac)으로 측정하였을 때 0.1-10 μm이다. 더욱 바람직하게는, 상기 유리 결합제는 0.5 내지 1 μm의 D<sub>50</sub>를 갖는다. 통상적으로, 산업적으로 바람직한 공정에서, 유리 결합제는 산화물, 히드록사이드, 카보네이트 등과 같은 원료의 혼합 및 용융, 켄칭에 의한 페유리(cullet)로의 제조, 기계적 분말화 (습식, 건식), 이어서 습식 분말화의 경우 건조에 의해 제조된다. 이후, 필요한 경우, 분류화가 원하는 크기로 수행된다. 본 발명에서 사용된 유리 결합제에 대해 형성될 블랙 전도성층의 두께보다 작은 평균 입경을 갖는 것이 바람직하다.

<90> **II. 유기 매질**

<91> 유기 매질의 주목적은, 세라믹 또는 기타 기판에 용이하게 도포될 수 있도록 하는 형태로 조성물의 미세 분화된 고체의 분산을 위한 비히클로서 작용하는 것이다. 따라서, 유기 매질은 우선 고체가 적절한 정도의 안정성으로 분산가능한 것이어야 한다. 두번째로 유기 매질의 레올로지 특성은 그들이 분산에 대해 양호한 응용성을 제공

하도록 하여야 한다. 매질의 주성분은 다음과 같다:

**A. 광가교결합성 유기 중합체**

<93> 중합체 결합체는 본 발명의 조성물에 중요하다. 이들은 수성 현상성 및 고해상도를 가진다.

<94> 이들은 광가교결합성 중합체 결합체이다. 이들은 공중합체, 혼성중합체 또는 이들의 혼합물로 이루어지고, 여기서 각 공중합체 또는 혼성중합체는,

<95> (1) C<sub>1-10</sub> 알킬 아크릴레이트, C<sub>1-10</sub> 알킬 메타크릴레이트, 스티렌, 치환된 스티렌 또는 이들의 조합을 포함하는 비산성 공단량체, 및

<96> (2) 에틸렌성 불포화 카르복실산 함유 잔기를 포함하며, 여기서 상기 카르복실산 함유 잔기의 2 내지 20%가 제1 및 제2 관능 단위를 갖는 반응성 분자와 반응하고 상기 제1 관능 단위는 비닐기이고 제2 관능 단위는 카르복실산 잔기와 반응에 의해 화학 결합을 형성할 수 있는 것인 산성 공단량체를 포함한다. 비닐기의 예로는, 이에 제한되지 않으나, 메타크릴레이트 및 아크릴레이트 기가 포함된다. 제2 관능 단위의 예로는, 이에 제한되지 않으나, 에폭사이드, 알코올 및 아민이 포함된다. 얻어지는 공중합체, 혼성중합체 또는 이들의 혼합물은 총 중합체 중량의 10 중량% 이상의 함량; 50 내지 150 °C의 유리 전이 온도, 2,000 내지 250,000의 중량 평균 분자량을 갖으며, 이에 함유된 임의의 범위일 수 있다.

<97> 조성물에서 산성 공단량체 성분의 존재는 본 기술에서 중요하다. 산성 관능기는, 예컨대 0.4 내지 2.0% 나트륨 카보네이트의 수용액과 같은 수성 염기에서 현상될 수 있는 능력을 제공한다. 산성 공단량체가 10% 미만의 농도로 존재할 때, 상기 조성물은 수성 염기로 완전히 세척되어 제거되지 않는다. 산성 공단량체가 30% 초과 농도로 존재할 때, 상기 조성물은 현상 조건에서 덜 저항성이고, 화상 부분에 부분적 현상이 발생한다. 적절한 산성 공단량체로는 에틸렌성 불포화 모노카르복실산, 예컨대 아크릴산, 메타크릴산, 또는 크로톤산 및 에틸렌성 불포화 디카르복실산, 예컨대 푸마르산, 이타콘산, 시트라콘산, 비닐 숙신산, 말레산, 및 이들의 헤미에스테르, 및 몇가지 경우에는 이들의 무수물 및 이들의 혼합물이 포함된다. 이들이 저산소압에서 명확히 연소하기 때문에, 메타크릴 중합체가 아크릴 중합체에 비해 바람직하다.

<98> 비산성 공단량체가 상기한 바와 같은 알킬 아크릴레이트 또는 알킬 메타크릴레이트일 때, 이들 비산성 공단량체는 중합체 결합체의 50 중량% 이상, 바람직하게는 70 내지 75 중량%를 구성하는 것이 바람직하다. 비산성 공단량체가 스티렌 또는 치환된 스티렌일 때, 이들 비산성 공단량체가 중합체 결합체의 50 중량%를 구성하고, 다른 50 중량%가 말레산 무수물의 헤미에스테르와 같은 산무수물인 것이 바람직하다. 바람직한 치환된 스티렌은 알파-메틸스티렌이다.

<99> 바람직한 것은 아니지만, 중합체 결합체의 비산성 부분은 알킬 아크릴레이트, 알킬 메타크릴레이트, 스티렌, 중합체의 치환된 스티렌 부분을 위한 치환체로서 기타 비산성 공단량체의 약 50 중량% 이하로 함유할 수 있다. 예로는, 아크릴로니트릴, 비닐 아세테이트 및 아크릴아미드가 포함된다. 그러나, 이들이 완전히 연소되기는 어렵기 때문에, 총 중합체 결합체에서 그러한 단량체의 약 25 중량% 미만이 사용되는 것이 바람직하다. 결합체로서 단일 공중합체 또는 공중합체의 조합의 사용은 이들 각각이 다양한 상기 기준을 만족시키기만 하면 인정된다. 상기 공중합체에 부가하여, 소량의 기타 중합체 결합체를 첨가하는 것도 가능하다. 이들의 예로는, 폴리올레핀, 예컨대 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리부틸렌, 폴리이소부틸렌, 및 에틸렌-프로필렌 공중합체, 폴리비닐 알코올 중합체(PVA), 폴리비닐 피롤리돈중합체(PVP), 비닐 알코올 및 비닐 피롤리돈 공중합체, 및 폴리에틸렌 옥사이드와 같은 저급 알킬렌 옥사이드 중합체인 폴리에테르가 인용될 수 있다.

<100> 산성 공단량체는 반응성 부위를 갖는 중합체를 제공하여 광가교결합성 관능 단위와 같은 반응성 분자를 도입한다. 이는 이하에 나타낸 바와 같이, 비닐 단위를 함유하는 반응성 분자와 반응시키는 카르복실산 함유 잔기의 2 내지 20%를 사용함으로써 수행된다. 최종 중합체는 상기한 바와 같이 반복 단위를 가진다. 이들 중합체는 당업계의 당업자에게 공지되어 있다.





<110> B. 광경화성 단량체

<111> 통상적인 광경화성 메타크릴레이트 단량체가 본 발명에 사용될 수 있다. 그 적용에 따라서, 본 발명의 조성물에 단량체가 포함되는 것이 항상 필요한 것은 아니다. 단량체 성분은 광중합성 층의 전체 중량에 기초하여 1-20 중량%의 양으로 존재한다. 그러한 바람직한 단량체는 t-부틸 아크릴레이트 및 메타크릴레이트, 1,5-펜타디올 디아크릴레이트 및 디메타크릴레이트, N,N-디에틸아미노에틸 아크릴레이트 및 메타크릴레이트, 에틸렌 글리콜 디아크릴레이트 및 디메타크릴레이트, 1,4-부탄디올 디아크릴레이트 및 디메타크릴레이트, 디에틸렌 글리콜 디아크릴레이트 및 디메타크릴레이트, 헥사메틸렌 글리콜 디아크릴레이트 및 디메타크릴레이트, 1,3-프로판디올 디아크릴레이트 및 디메타크릴레이트, 데카메틸렌 글리콜 디아크릴레이트 및 디메틸아크릴레이트, 1,4-시클로헥산디올 디아크릴레이트 및 디메타크릴레이트, 2,2-디메틸올-프로판 디아크릴레이트 및 디메타크릴레이트, 글리세롤 디아크릴레이트 및 디메타크릴레이트, 트리프로필렌 글리콜 디아크릴레이트 및 디메타크릴레이트, 글리세롤 트리아크릴레이트 및 트리메타크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트 및 트리메타크릴레이트, 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트 및 트리메타크릴레이트, 폴리옥시에틸화 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트 및 트리메타크릴레이트 및 미국 특허 제3,380,831호에 개시된 것과 유사한 화합물, 2,2-디-(p-히드록시-페닐)-프로판 디아크릴레이트, 펜타에리트리톨 테트라아크릴레이트 및 테트라메타크릴레이트, 2,2-디-(p-히드록시페닐)-프로판 디메타크릴레이트, 트리에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 폴리옥시에틸-2,2-디-(p-히드록시페닐)프로판 디메타크릴레이트, 비스페놀-A의 디-(3-메타크릴옥시-2-히드록시프로필)에테르, 비스페놀-A의 디-(2-메타크릴-옥시에틸) 에테르, 비스페놀-A의 디-(3-아크릴옥시-2-히드록시프로필)에테르, 비스페놀-A의 디-(2-아크릴옥시에틸) 에테르, 1,4-부탄디올의 디-(3-메타크릴옥시-2-히드록시프로필)에테르, 트리에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 폴리옥시프로필트리메틸올 프로판 트리아크릴레이트, 부틸렌 글리콜 디아크릴레이트 및 디메타크릴레이트, 1,2,4-부탄트리올 트리아크릴레이트 및 트리메타크릴레이트, 2,2,4-트리메틸-1,3-펜타디올 디아크릴레이트 및 디메타크릴레이트, 1-페닐 에틸렌-1,2-디메타크릴레이트, 디알릴 푸마레이트, 스티렌, 1,4-벤젠디올 디메타크릴레이트, 1,4-디이소프로페닐 벤젠, 및 1,3,5-트리아이소프로페닐 벤젠을 포함한다. 300 이상의 중량 평균 분자량을 갖는 에틸렌계 불포화 화합물, 예를 들어 2 내지 15개의 탄소의 알킬렌 글리콜 또는 1 내지 10개의 에테르 결합의 폴리알킬렌 에테르 글리콜로부터 제조된 알킬렌 또는 폴리알킬렌 글리콜 디아크릴레이트, 및 미국 특허 제2,927,022호에 개시된 화합물, 예를 들어 말단 결합으로 존재시에 다수의 자유 라디칼 중합성 에틸렌계 결합을 갖는 화합물이 또한 유용하다. 특히 바람직한 단량체는 폴리옥시에틸화 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 에틸화 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 모노히드록시펜타아크릴레이트 및 1,10-데칸디올 디메틸아크릴레이트이다.

<112> C. 광개시 시스템 (Photoinitiation System)

<113> 적절한 광개시 시스템은 주위 온도에서 화학선 광(actinic light)에 노출될 때 자유 라디칼을 발생하는 것이다. 이들은 컨주게이션된 탄소고리 환 시스템 중에 2개의 내부고리 탄소 원자를 갖는 화합물인 포화 또는 불포화 다핵 퀴논을 포함하며, 예를 들어 2-벤질-2-(디메틸아미노)-1-(4-모르폴리노페닐)-1-부탄올, 2,2-디메톡시-2-페닐 아세토페논, 9,10-안트라퀴논, 2-메틸안트라퀴논, 2-에틸안트라퀴논, 2-tert-부틸안트라퀴논, 옥타메틸안트라퀴논, 1,4-나프토퀴논, 9,10-페난트렌퀴논, 벤즈(a)안트라센-7,12-디온, 2,3-나프타센-5,12-디온, 2-메틸-1,4-나프토퀴논, 1,4-디메틸-안트라퀴논, 2,3-디메틸-안트라퀴논, 2-페닐안트라퀴논, 2,3-디페닐안트라퀴논, 레텐퀴논, 7,8,9,10-테트라히드로나프트라센-5,12-디온, 및 1,2,3,4-테트라-히드로벤즈(a)-안트라센-7,12-디온을 포함한다. 일부는 85°C로 낮은 온도에서 열적으로 활성화될 수 있더라도 유용할 수 있는 다른 광개시제가 미국 특허 제2,760,863호에 기재되어 있고, 인접 케트알도닐 알코올 (ketaldonyl alcohol), 예를 들어 벤조인, 피발로인, 아실로인 에테르, 예를 들어, 벤조인 메틸 및 에틸 에테르; 알파-탄화수소-치환된 방향족 아실로인 (알파-메틸벤조인, 알파-알릴벤조인 및 알파-페닐벤조인 포함), 티오크산톤 및 (또는) 티오크산톤 유도체 및 적절한 수소 공여체를 포함한다. 미국 특허 제2,850,445호, 제2,875,047호, 제3,097,096호, 제3,074,974호, 제3,097,097호, 및 제3,145,104호에 개시된 광환원적 염료 및 환원제 및 페나진, 옥사진 및 퀴논 류의 염료, 마이클러 케톤 (Michler's ketone), 벤조페논, 류코 염료를 포함한 수소 공여체와의 2,4,5-트리페닐이미다졸릴 이량체, 및 이들의 혼합물 (미국 특허 제3,427,161호, 제3,479,185호, 및 제3,549,367호에 개시되어 있음)을 개시제로서 사용할 수 있다. 또한, 미국 특허 제4,162,162호에 개시된 감작제가 광개시제 및 광억제제로 유용하다. 광개시제 또는 광개시제 시스템은 건조 광중합성 층의 전체 중량에 기초하여 0.05 내지 10 중량%로 존재한다.

<114> D. 용매

<115> 용매 혼합물로 존재할 수 있는 유기 매질의 용매 성분을 중합체 및 다른 유기 성분 중에서 그중의 완전한 용액을 얻기 위하여 선택한다. 용매는 조성물의 다른 성분에 대하여 비활성(비반응성)이어야 한다. 스크린 인쇄

및 광영상화 페이스트에 있어서, 용매(들)은 충분히 높은 휘발성을 가져서 대기압에서 비교적 낮은 수준의 열을 적용함으로써 분산액으로부터 증발되어야 하지만, 인쇄 공정 중에는 지나치게 휘발성이어서 보통의 실온에서 스크린 상에서 신속하게 건조되어서는 안된다. 페이스트 조성물에 사용하기에 바람직한 용매는 대기압에서 300℃ 미만, 바람직하게는 250℃ 미만의 비점을 가져야 한다. 그러한 용매는 지방족 알코올, 그러한 알코올의 에스테르, 예를 들어 아세테이트 및 프로피오네이트; 테르펜, 예를 들어 파인 오일(pine oil) 및 알파- 또는 베타-테르펜올, 또는 그의 혼합물; 에틸렌 글리콜 및 그의 에스테르, 예를 들어 에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르 및 부틸 셀로솔브 아세테이트; 카르비톨 에스테르, 예를 들어 부틸 카르비톨, 부틸 카르비톨 아세테이트 및 카르비톨 아세테이트 및 다른 적절한 용매, 예를 들어 텍산올 (Texanol (등록상표)) (2,2,4-트리메틸-1,3-펜타디올 모노이소부티레이트)을 포함한다. 주조 테이프 (casting tape)에 있어서, 용매(들)은 스크린 인화성 페이스트에 사용되는 용매보다 낮은 비점을 가진다. 그러한 용매는 에틸아세테이트, 메탄올, 이소프로판올, 아세톤, 크실렌, 에탄올, 메틸에틸 케톤 및 톨루엔을 포함한다.

**E. 다른 첨가제**

중중 유기 매질은 또한 하나 이상의 가소제를 함유할 것이다. 그러한 가소제는 기관에 우수한 적층물을 가능하게 하도록 보조하며, 조성물의 노출되지 않은 부분의 현상성(developability)를 개선한다. 가소제의 선택은 일차적으로 개질되어야 하는 중합체에 의하여 결정된다. 각종 결합제 시스템에 사용된 가소제 중에는, 디에틸 프탈레이트, 디부틸 프탈레이트, 부틸 벤질 프탈레이트, 디벤질 프탈레이트, 알킬 포스페이트, 폴리알킬렌 글리콜, 글리세롤, 폴리 (에틸렌 옥사이드), 히드록시 에틸화 알킬 페놀, 트리크레실 포스페이트 트리에틸렌글리콜 디아세테이트 및 폴리에스테르 가소제가 있다. 당업계에 알려진 추가의 성분이 조성물 중에 존재할 수 있으며, 분산제(dispersant), 안정화제, 이형제, 분산화제(dispersing agent), 스트리핑제(stripping agent), 포말방지제 및 습윤제를 포함한다. 적절한 물질의 일반적인 개시가 미국 특허 제5,049,480호에 나타나 있다.

**일반적인 페이스트 제조**

통상적으로, 후막 조성물은 페이스트와 같은 점조도를 가지도록 제제화되며, "페이스트(paste)"라고 지칭된다. 일반적으로, 페이스트는 유기 비히클, 단량체(들), 및 다른 유기 성분을 혼합 용기 중에서 혼합함으로써 황색 광 하에서 제조된다. 그 후, 무기 물질을 유기 성분의 혼합물로 첨가한다. 그 후, 전체 조성물을 무기 분말이 유기 물질에 의하여 습윤될 때까지 혼합한다. 그 후, 혼합물을 3개의 롤밀(roll mill)을 사용하여 밀링한다. 이 지점에서 페이스트 점도는 가공을 위하여 최적의 점도를 얻도록 적절한 비히클 또는 용매로 조절할 수 있다.

오염은 결합을 야기할 수 있기 때문에, 페이스트 조성물을 제조하고 부품을 제조하는 과정에서 더러운 오염을 피하도록 주의를 기울여야 한다.

**일반적인 분사 프로파일 (Firing Profile)**

본 발명의 조성물은 분사 프로파일을 사용하여 가공될 수 있다. 분사 프로파일은 후막 기술의 당업자에게 잘 알려져 있다. 유기 매질의 제거 및 무기 물질의 소결은 분사 프로파일에 의존적이다. 프로파일은 매질이 완성된 물품으로부터 실질적으로 제거되고, 무기 물질이 완성된 제품에서 실질적으로 소결되는 경우에 결정될 것이다. 본원에서 사용된 용어 "실질적으로"는 매질의 95% 이상이 제거되고, 무기 물질이 목적하는 용도 또는 적용을 위한 적어도 적절한 저항성 또는 전도성을 제공하는 지점까지 소결화시키는 것을 의미한다.

**일반적인 테이프 제조**

본 발명의 조성물을 테이프 형태로 사용할 수 있다. 조성물이 테이프 형태로 사용된다면, 슬립(slip)을 제조하여 테이프 주조에 사용한다. 슬립은 테이프 제조에서의 조성물에서 사용되는 일반적인 용어이고, 유기 매질 중에 분산된 무기 분말의 적절하게 분산된 혼합물이다. 유기 매질 중에 무기 분말의 우수한 분산액을 얻기 위한 보통의 방법은 통상적인 볼-밀링 (ball-milling) 공정을 이용하는 것이다. 볼 밀링은 세라믹 밀링 병 (ceramic milling jar) 및 밀링 매질 (통상적으로 구형 도는 원통형 형상의 알루미늄이나 또는 지르코니아 펠렛)으로 이루어져 있다. 전체 혼합물을 밀링 병으로 넣고, 밀링 매질을 첨가한다. 병을 단단하게 고정된 뚜껑으로 폐쇄한 후에, 혼합 효율이 최적화되는 롤링 속도에서 병 내부에 밀링 매질의 밀링 작용을 일으키도록 텀블링한다. 롤링의 길이는 성능 요건을 충족시키도록 잘 분산된 무기 입자가 얻어지는 데 요구되는 시간이다. 슬립은 블레이드 또는 바 코팅 방법에 의하여 기관 상에 적용될 수 있고, 이어서 실온 또는 가열 건조한다. 건조 후의 코팅 두께는 그 적용에 따라서 수 마이크로에서 수십 마이크로까지로 다양할 수 있다.

테이프는 와이드스톡 롤 (widestock roll)로 감겨지기 전에 커버시트로 적층될 수 있다. 실리콘 코팅된 테레프

탈라이트 PET 필름, 폴리프로필렌, 또는 폴리에틸렌을 커버시트로 사용할 수 있다. 커버시트를 최종 기판 상에 적층시키기 전에 제거한다.

**<126> 평면 패널 디스플레이 응용**

<127> 본 발명은 상기 흑색 전도성 조성물로부터 형성된 흑색 전극을 포함한다. 본 발명은 흑색 전극은 평면 패널 디스플레이 응용, 특히 교류 플라즈마 디스플레이 패널 장치에 유리하게 사용될 수 있다. 흑색 전극은 장치 기판과 전도체 전극 배열 사이에 형성될 수 있다.

<128> 한 실시양태에서, 본 발명의 전극은 하기 기재되는 AC PDP 응용에 사용된다. 본 발명의 조성물 및 전극은 다른 평면 패널 디스플레이 응용에 사용될 수 있으며, AC PDP 장치에서의 응용에 대한 기재가 본 발명을 한정하지는 않는 것으로 이해된다. 교류 플라즈마 디스플레이 패널에 사용되는 본 발명의 흑색 전극의 예는 하기에서 설명하고 있다. 상기 기재는 기판과 전도체 전극(버스 전극) 사이에 흑색 전극을 포함하는 2-층 전극을 포함한다. 또한, 교류 플라즈마 디스플레이 패널 장치를 제조하는 방법이 요약되어 있다.

<129> 교류 플라즈마 디스플레이 패널 장치는 간극을 갖는 전면 및 후면 유전체 기판 및 이온화 가스로 충전된 방전 공간에 평행한 제1 및 제2 전극 복합체군을 포함하는 전극 어레이로 구성된다. 제1 및 제2 전극 복합체군은 중간에 방전 공간을 갖고 서로 수직으로 향해있다. 특정 전극 패턴이 유전체 기판의 표면 상에 형성되고, 유전체 물질이 유전체 기판의 적어도 한 면 상의 전극 어레이 상에 코팅된다. 이러한 장치에서, 적어도 전면 유전체 기판 상 전극 복합체는 동일 기판 상의 버스 전도체와 연결된 전도체 전극 어레이군, 및 상기 기판과 상기 전도체 전극 어레이 사이에 형성된 본 발명의 흑색 전극으로 고정된다.

<130> 도 1은 AC PDP에서 본 발명의 흑색 전극을 예시한 것이다. 도 1은 본 발명의 흑색 전극을 사용한 AC PDP를 도시한 것이다. 도 1에 도시된 바와 같이, AC PDP 장치는 다음의 성분들: 유리 기판 (5) 상에 형성된 기본 투명 전극 (1); 투명 전극 (1) 상에 형성된 흑색 전극 (10) (본 발명의 흑색 전도체 조성물이 흑색 전극 (10)으로 사용됨); 흑색 전극 (10) 상에 형성된 버스 전극 (7) (버스 전극 (7)은 Au, Ag, Pd, Pt 및 Cu 또는 이들의 조합물로부터 선택된 금속으로부터의 전도성 금속 입자를 함유하는 감광성 전도체 조성물임 (이것에 대해서는 하기에 보다 상세히 설명됨))을 갖는다. 흑색 전극 (10) 및 버스 전도체 전극 (7)은 화학 방사선에 의해 화학 방식으로 노출시켜 염기성 수용액에서 현상되는 패턴을 형성하고, 승온에서 소성시켜 유기 성분을 제거하고 무기 물질을 소결시킨다. 흑색 전극 (10) 및 버스 전도체 전극 (7)은 동일하거나 매우 유사한 상을 이용하여 패턴화한다. 최종 결과물은 소성된 고전도성 전극 복합체이며, 이것은 투명 전극 (10)의 표면 상에서 흑색으로 보이고, 전면 유리 기판에 배치될 경우, 외부 광의 반사를 억제시킨다.

<131> 본원에서 사용된 용어 "흑색"은 백색 바탕에 대해 상당한 시각 차이를 갖는 흑색을 의미한다. 따라서, 이 용어는 반드시 무색을 포함하는 흑색에 제한되는 것은 아니다. "흑색도"를 측정하여 L-가를 측정할 수 있다. L-가는 밝기를 나타내며, 여기서 100은 순수한 백색이고, 0은 순수한 흑색이다. 도 1에서 도시되었지만, 하기에 기재된 투명 전극은 본 발명의 플라즈마 디스플레이 장치를 형성하는 데 필수적인 것은 아니다.

<132> 투명 전극을 사용할 경우, SnO<sub>2</sub> 또는 ITO가 화학 증착 또는 전착 (electro-deposition), 예컨대 이온 스퍼터링 또는 이온 도금에 의해 투명 전극 (1)을 형성하기 위해 사용된다. 본 발명에서 투명 전극의 성분 및 그의 형성 방법은 당업계에 널리 공지되어 있는 종래의 AC PDP 제조 기술의 것이다.

<133> 도 1에 도시된 바와 같이, 본 발명의 AC PDP 장치는 패턴화된 및 소성된 금속화에 대해 유전체 코팅층 (8) 및 MgO 코팅층 (11)을 갖는 유리 기판을 기재로 한다.

<134> 전도체 선은 선폭이 균일하며, 흠집이나 파괴된 부분이 없고, 선 사이에 높은 전도성, 광학 투명성 및 우수한 투명성을 갖는다.

<135> 다음으로, PDP 장치의 전방 플레이트의 유리 기판 상의 임의의 투명 전극 상 버스 전극 및 흑색 전극 둘다의 제조 방법을 예시한다.

<136> 도 2에 도시된 바와 같이, 본 발명의 일 실시양태의 형성 방법은 일련의 공정들 ((A) 내지 (E))을 포함한다.

<137> (A) 당업계에 공지된 종래 방법에 따라 SnO<sub>2</sub> 또는 ITO를 사용하여 형성된 투명 전극 (1) 상에 흑색 전극-형성 감광성 후막 조성물층 (10)을 도포한 후, 상기 후막 조성물층 (10)을 질소 또는 공기 분위기 하에 건조시키는 공정. 흑색 전극 조성물은 본 발명의 무연 흑색 전도성 조성물이다 (도 2a).

<138> (B) 도포된 제1 흑색 전극 조성물 층 (10)에 감광성 후막 전도체 조성물 (7)을 도포하여 버스 전극을 형성한

후, 후막 조성물 층 (7)을 질소 또는 공기 분위기 하에 건조시킨다. 감광성 후막 전도성 조성물은 하기에 기재되어 있다. (도 2b).

- <139> (C) 현상 후에 정확한 전극 패턴을 생성하는 노출 조건을 이용하여, 제1 도포된 흑색 전극 조성물 층 (10) 및 제2 버스 전극 조성물 층 (7)을 화학선 (통상적으로 UV 발생원)에 투명 전극 (1)과 상호 관련되어 배열된 흑색 전극 및 버스 전극의 패턴에 상응하는 형태를 갖는 포토틀 또는 표적(target) (13)을 통해 상에 따라 노출시킨다. (도 2c)
- <140> (D) 제1 흑색 전도성 조성물 층 (10) 및 제2 버스 전극 조성물 층 (7)의 노출부 (10a, 7a)를 염기성 수용액, 예를 들어 0.4 중량% 탄산나트륨 수용액 또는 다른 알칼리 수용액에서 현상시키는 공정. 이 공정에 의해 층 (10, 7)의 비노출부 (10b, 7b)가 제거된다. 노출부 (10a, 7a)는 남는다 (도 2d). 이후, 현상된 생성물을 건조시킨다.
- <141> (E) (D) 공정 이후, 노출부를 기판 재료에 따라 450 내지 650℃의 온도에서 소성하여 무기 결합제 및 전도성 성분을 소결시켰다 (도 2e).
- <142> 본 발명의 제2 실시양태의 형성 방법은 하기에 도 3을 이용하여 설명된다. 편의상, 도 3의 각 부분에 할당된 숫자는 도 2에서와 같다. 제2 실시양태의 방법에는 일련의 공정들 (A' 내지 H')이 포함된다.
- <143> A'. 당업자에게 공지된 통상적인 방법에 따라 SnO<sub>2</sub> 또는 ITO를 사용하여 형성된, 유리 기판 (5) 상의 투명 전극 (1) 상에 흑색 전극-형성 감광성 후막 조성물 층 (10)을 도포한 후, 후막 조성물 층 (10)을 질소 또는 공기 분위기 하에 건조시키는 공정. 상기 흑색 전극 조성물은 본 발명의 무연 흑색 전도성 조성물이다. (도 3a).
- <144> B'. 현상 후에 정확한 흑색 전극 패턴을 생성하는 노출 조건을 이용하여, 제1 도포된 흑색 전극 조성물 층 (10)을 화학선 (통상적으로 UV 발생원)에 투명 전극 (1)과 상호 관련되어 배열된 흑색 전극의 패턴에 상응하는 형태를 갖는 포토틀 또는 표적 (13)을 통해 상에 따라 노출시킨다. (도 3b).
- <145> C'. 제1 흑색 전도성 조성물 층 (10)의 노출부 (10a)를 염기성 수용액, 예를 들어 0.4 중량% 탄산나트륨 수용액 또는 다른 알칼리 수용액에서 현상시켜 층 (10)의 비노출부 (10b)를 제거하는 공정 (도 3c). 이후, 현상된 생성물을 건조시킨다.
- <146> D'. (C') 공정 이후, 노출부를 기판 재료에 따라 450 내지 650℃의 온도에서 소성하여 무기 결합제 및 전도성 성분을 소결시켰다 (도 3d).
- <147> E'. 버스 전극-형성 감광성 후막 조성물 층 (7)을 제1 감광성 후막 조성물 층 (10)의 소성 및 패턴화된 부분 (10a)에 따른 흑색 전극 (10a)에 도포한 후, 질소 또는 공기 분위기 하에 건조시키는 공정 (도 3e). 감광성 후막 전도체 조성물은 하기에 기재되어 있다.
- <148> F'. 현상 후에 정확한 전극 패턴을 생성하는 노출 조건을 이용하여, 제2 도포된 버스 전극 조성물 층 (7)을 화학선 (통상적으로 UV 발생원)에 투명 전극 (1) 및 흑색 전극 (10a)와 상호 관련되어 배열된 버스 전극의 패턴에 상응하는 형태를 갖는 포토틀 또는 표적 (13)을 통해 상에 따라 노출시킨다. (도 3f).
- <149> G'. 제2 버스 전도성 조성물 층 (7)의 노출부 (7a)를 염기성 수용액, 예를 들어 0.4 중량% 탄산나트륨 수용액 또는 다른 알칼리 수용액에서 현상시켜 층 (7)의 비노출부 (7b)를 제거하는 공정 (도 3g). 이후, 현상된 생성물을 건조시킨다.
- <150> H'. 공정 (G') 이후, 기판 재료에 따라 노출부를 450 내지 650℃의 온도에서 소성하여 무기 결합제 및 전도성 부품(도 3h)을 소결한다.
- <151> 제3 실시양태(도시하지 않음)는 이하 나타내는 일련의 공정들((i) 내지 (v))을 포함한다. 본 실시양태는 단층 전극의 형성에 특히 유용하다.
- <152> (i) 기판 상에 흑색 전극 조성물을 적재하는 공정. 상기 흑색 전극 조성물은 상술된 본 발명의 흑색 전도성 조성물이다.
- <153> (ii) 기판 상에 광감성 전도성 조성물을 적재하는 공정. 상기 광감성 전도성 조성물은 후술한다.
- <154> (iii) 화학선에 의한 흑색 조성물 및 전도성 조성물의 화상 방식의 노출에 의한 전극 패턴의 형성 공정.
- <155> (iv) 화학선에 노출되지 않은 영역을 제거하기 위해, 노출된 흑색 조성물 및 전도성 조성물을 염기성 수용액으

로 현상하는 공정.

- <156> (v) 현상된 전도성 조성물을 소성하는 공정.
- <157> 상술한 바와 같이 형성된 전면 유리 기판 조립체는 AC PDP로 사용할 수 있다. 예를 들어 도 1을 다시 참조하면, 전면 유리 기판 (5) 상에 흑색 전극 (10) 및 버스 전극 (7)에 연결하여 투명 전극 (1)을 형성한 후, 전면 유리 기판 조립체를 유전체 층 (8)으로 덮고 나서, MgO 층 (11)으로 코팅한다. 다음으로, 전면 유리 기판 (5)을 후면 유리 기판 (6)과 조합한다. 셀 배리어 (4) 형성과 함께 인광체로 인쇄된 다수의 디스플레이 셀 스크린을 후면 유리 (6) 위에 설치한다. 전면 기판 조립체 상에 형성된 전극은 후면 유리 기판 상에 형성된 어드레스 전극에 대해 수직이다. 전면 유리 기판 (5)과 후면 유리 기판 (6) 사이에 형성된 방전 공간은 유리 밀봉재로 밀봉되며, 동시에 혼합 방전 기체가 그 공간 내로 밀봉된다. 이에 따라, AC PDP 장치가 조립된다.
- <158> 다음으로, 버스 전극용 버스 전도성 조성물을 후술하기로 한다.
- <159> 본 발명에 사용된 버스 전도성 조성물은 구입 가능한 광감성 후막 전도성 조성물일 수 있다. 상기 나타낸 바와 같이, 버스 전도성 조성물은 (a) Au, Ag, Pd, Pt, 및 Cu 및 이들의 조합물로부터 선택되는 1종 이상의 금속의 전도성 금속 입자, (b) 1종 이상의 무기 결합체, (c) 광개시제 및 (d) 광경화성 단량체를 포함한다. 본 발명의 일 실시양태에서, 버스 전도성 조성물은 Ag을 포함한다.
- <160> 전도성 상은 0.05 내지 20  $\mu\text{m}$ (마이크론) 범위 내의 입경을 갖는 은 입자를 무작위로 또는 얇은 플레이크 형태로 통상적으로 포함하는 상기 조성물의 주성분이다. 버스 전도성 조성물은 본원에서 은 입자를 포함하는 일 실시양태를 참조하여 기재되지만, 한정하려는 의도는 아니다. UV-중합성 매체를 이 조성물과 함께 사용하는 경우, 은 입자의 입경은 0.3 내지 10  $\mu\text{m}$  범위 내여야 한다. 바람직한 조성물은 전체 후막 페이스트를 기준으로 하여 65 내지 75 중량%의 은 입자를 함유해야 한다.
- <161> 버스 전극을 형성하는 은 전도성 조성물은 Ag 이외에도 또한 0 내지 10 중량%의 유리 결합제 및(또는) 필요에 따라 유리 또는 전구체를 형성하지 않는 0 내지 10 중량%의 내화 재료를 함유할 수도 있다. 유리 결합제의 예로는 본 발명의 청구의 범위에 기재된 무연 유리 결합체를 들 수 있다. 유리 및 전구체를 형성하지 않는 내화 재료로는, 예를 들어 알루미늄, 산화구리, 가돌리늄 옥사이드, 탄탈륨 옥사이드, 니오븀 옥사이드, 티타늄 옥사이드, 지르코늄 옥사이드, 코발트 철 크롬 옥사이드, 알루미늄, 구리, 구입 가능한 각종 무기 안료 등이 있다.
- <162> 이러한 주성분들 이외에 제2, 제3 및 그 이상의 무기 첨가제를 첨가하는 목적은 패턴 형태의 조절, 소성 도중 소결의 억제 및 증진, 접착 특성의 보유, 주요 금속 성분의 분산 조절, 버스 전극 근처에서의 변색 억제, 저항 조절, 열 팽창 계수의 조절, 기계적 강도 보유 등을 위한 것이다. 종류 및 양은 기본적인 성능에 심각한 악영향을 미치지 않는 범위 내에서 필요에 따라 선택된다.
- <163> 또한, 은 전도성 조성물은 상기 입상 물질이 분산될 10 내지 30 중량%의 감광성 매질을 함유할 수도 있다. 이러한 감광성 매질은 폴리메틸 메타크릴레이트 및 다관능성 단량체 용액일 수 있다. 상기 단량체는, 은 전도성 조성물 페이스트의 제조 및 UV 경화 전의 인쇄/건조 공정 동안에 증발을 최소화하기 위해 저 휘발성을 갖는 것들 중에서 선택된다. 감광성 매질은 또한 용매 및 UV 개시제를 함유한다. 바람직한 UV 중합성 매질에는 메틸 메타크릴레이트/에틸 아크릴레이트 95/5 비율 (중량 기준)을 기준으로 하는 중합체가 포함된다. 상기 기재된 은 전도성 조성물은 자유-유동 페이스트에 대해 10 내지 200 Pa-s의 점도를 갖는다.
- <164> 이러한 매질에 적합한 용매는 부틸 카르비톨 아세테이트, 텍사놀 (Texanol; 등록상표) 및  $\beta$ -테르피네올이나, 이에 제한되지 않는다. 유용할 수 있는 추가의 용매로는 상기 단락 (G) 유기 매질에서 열거한 것들이 포함된다. 이러한 매질은 분산제, 안정화제 등으로 처리될 수 있다.
- <165> **실시예에 사용되는 시험 절차**
- <166> **건조 흑색 두께**
- <167> 흑색 전극의 건조 필름 두께는 4 개의 상이한 지점에서 접촉 프로필로미터 (profilometer), 예컨대 텐코어 알파 스텝 (Tencor Alpha Step) 2000을 사용하여 측정하였다.
- <168> **건조 Ag/흑색 두께**
- <169> Ag 전극을 건조 흑색 전극상에 인쇄하고, 그 후 건조하였다. 흑색/Ag 복합체 층의 두께를 흑색 전극과 동일한 방법으로 측정하였다.

- <170>     **라인 해상도**
- <171>     10x 의 접안 렌즈를 수반하는 최소 배율 20x 의 확대 현미경을 사용하여, 상 형성 시료를 관찰하였다. 단락 (라인 사이의 연결)또는 개로 (라인 내부의 완전한 단선) 없이 완전히 닿지 않는 가장 가는 라인의 굵이 상기 언급된 그 시료의 라인 해상도이다.
- <172>     **4 밀 라인 두께**
- <173>     소성 필름 두께는 저항 측정에 이용되는 4 밀 폭의 라인 상에서 측정하였다. 측정은 접촉 프로파일로미터를 사용하여 행하였다.
- <174>     **4 밀 라인 모서리 킨**
- <175>     4 밀 라인 필름 두께를 측정하면, 연부의 굽은 뿔 (devil's horn) 형태의 돌출이 몇몇 경우에 관찰되며, 이 굽은 뿔의 길이를 모서리 킨이라고 부른다. 큰 모서리 킨의 경우, 투명한 유전 물질이 인쇄, 적층, 또는 코팅에 의해 형성되고, 그 후 소성된 후에; 기포가 포함되는 경향이 있는데, 이는 유전성의 파괴 가능성을 유발하므로, 모서리 킨은 바람직하지 않다. 모서리 킨이 없는 것, 즉 모서리 킨이 0  $\mu\text{m}$ 인 것이 가장 바람직하다. 현재의 납-함유 전도성 조성물 조차도, 모서리 킨은 약 1 내지 3  $\mu\text{m}$ 인 것으로 알려져 있다.
- <176>     **박리**
- <177>     소성 후에 패턴의 구석 뜯김(corner lifting) 정도를 현미경하에 관찰하여, 없음, 저, 중간, 중-상 (또는 중간 내지 고 수준) 및 고 수준으로 분류하였다. 현재 가장 잘 사용되는 납-함유 전도성 조성물 (Pb형 물질)을 사용하면, 구석 뜯김이 약간 있는 수준으로 관찰되지만, 구석 뜯김이 없는 것이 가장 바람직하다.
- <178>     **블리스터링**
- <179>     소성 후의 블리스터링 정도는 현미경으로 관찰되고, 저, 저-중, 중간, 중-상 및 고 수준으로 분류된다. 현재 사용 가능한 납-함유 전도성 조성물에서는 저-중 수준의 블리스터링이 관찰되었다. 블리스터링이 없는 것이 가장 바람직하다.
- <180>     **Ag/흑색 2 층의 L 값**
- <181>     소성 후, 유리 기판 뒷면으로부터 관찰되는 흑도를 측정하였다. 흑도에 있어서, 색상 ( $L^*$ )는 표준 백색 플레이트를 사용하여 보정한 색채계 (미놀타 (Minolta) CR-300)을 사용하여 측정하였다.  $L^*$ 은 순수 흑색을 0으로, 순수 백색을 100으로 한 경우의 밝기를 나타낸다.
- <182>     **단일층 (흑색만)의 L 값**
- <183>     필름을 함유하지 않는 ITO 유리 기판에 흑색 전극을 상기 (1) 과 같이 코팅하고 건조시켰다. 각 공정 (2), (3), 및 (4)를 생략하고, 이렇게 하여 얻어진 건조 흑색 전극을 공정 (5)와 동일 조건 하에서 소성하여 단일 고체 소성 흑색 전극층을 형성하였다. 소성 후, 유리 기판의 뒷면으로부터 관측되는 흑도를 상기 Ag/흑색 2층의 L 값에 사용된 조건 하에서 색채계 (미놀타 CR-300)를 사용하여 측정하였으며, 순수 흑색을 0으로, 순수 백색을 100으로 하였다.
- <184>     **흑색 저항 (ohm)**
- <185>     이 평가에서, 흑색 전극의 저항을 측정하였다. 본 방법을 소성된 흑색층의 전도성을 확인하는 데 사용하였다. 상기 기재된 시험 부분 (단일층의 L 값)을 사용하여, 약 4 cm의 탐침 거리를 수반하는 저항계를 사용하여 흑색 전극 소성 필름의 저항을 측정하였다. 이 장비를 사용하여, 측정 가능한 최대 저항은 1 Gohm이었다.
- <186>     **흑색/Ag 저항 (mohm/sq@5  $\mu\text{m}$ )**
- <187>     이것은 소성 필름 두께 (5  $\mu\text{m}$ ) 단위당 쉬트 저항 수치 ( $\text{m}\Omega/\text{sq}$ )이다. 이 수치를 소위 비저항 ( $\mu\Omega\text{-cm}$ )의 2 배와 일치시킨다. 현재 납-함유 흑색 전도성 조성물 (듀폰 사 (DuPont Co.)의 DC243 페이스트) 및 Ag 전극 (DC209)이 사용되는 경우, 이 수치는 약 11 내지 13  $\text{ohm}/\text{sq}@5\mu\text{m}$ 으로 알려져 있다. 이 수치는 낮을 수록 좋은 것이다.
- <188>     **실시에에 사용되는 물질 용어**
- <189>     **유기 성분**

<190> 단량체 A: 단량체 TMPEOTA (트리메틸올프로판 에톡시트리아크릴레이트)

<191> 용매 A: 용매, 텍산올 (Texanol)

<192> 유기 첨가제 A: 첨가제, 말론산

<193> 유기 첨가제 B: 첨가제 BHT

<194> 유기 결합제 A - 총 유기 결합제 조성물에 대한 중량 퍼센트

<195>	아크릴 수지 A	34.78	아크릴 수지 (카르보셋 (Carbaset) XPD1234), 메틸 메타크릴레이트 75%, 메타크릴산 25%
			Mx = ~7000, Tg = 120 °C, 산성 수치 = 164
	용매 A	46.64	텍산올
	수지 B	1.46	PVP/VA, 비닐피롤리돈-비닐 아세테이트 공중합체
	개시제 A	8.78	광개시제, DETX (디에틸티옥산톤)
	개시제 B	8.28	광개시제, EDAB (에틸 4-디메틸아미노벤조에이트)
	개시제 A	0.06	광안정제 TAOBN(1,4,4-트리메틸-2,3-디아자비시클로[3.2.2]논-2-엔-N,N'-디옥사이드

<196> 유기 결합제 B - 총 유기 결합제 조성물에 대한 중량 퍼센트

<197>	아크릴 수지 A	36.16	아크릴 수지 (카르보셋 XPD1234), 메틸 메타크릴레이트 75%, 메타크릴산 25%
			Mx = ~7000, Tg = 120 °C, 산성 수치 = 164
	용매 A	55.27	텍산올
	수지 B	1.53	PVP/VA, 비닐피롤리돈-비닐 아세테이트 공중합체
	개시제 A	2.27	광개시제, DETX (디에틸티옥산톤)
	개시제 B	2.15	광개시제, EDAB (에틸 4-디메틸아미노벤조에이트)
	개시제 C	2.55	광개시제, 이르가큐어 (Irgacure) 651 (시바 게이지 주식회사 (Ciba Geigy Corp))
	개시제 A	0.07	광안정제 TAOBN(1,4,4-트리메틸-2,3-디아자비시클로[3.2.2]논-2-엔-N,N'-디옥사이드

<198> Bi 유리 프릿 A

<199> SiO2 7.1 wt% SA:2.5-3.3 m<sup>2</sup>/g

<200> Al2O3 2.1

<201> CaO 0.5 PSD D50: 0.70 - 0.83 μm

<202> B2O3 8.4

<203> Bi2O3 69.9

<204> Ag 페이스트 성분: 총 페이스트 조성물에 대한 Ag 페이스트 A의 중량 퍼센트

<205>	Ag 페이스트 A	기재	
	19.5	유기 결합제 B	
	1.6	유기 결합제 A	
	4.46	용매 A	텍산올
	3.8	단량체 A	단량체, TMPEOTA (트리메틸로일프로판 에톡시트리아크릴레이트)
	0.14	유기 첨가제 A	말론산
	0.5	Bi 프릿 A	
	70	Ag 파우더	D50: 1.3 μm 구형 분말



<206> **실시예에서 사용된 조성물의 제조**

<207> 감광성 습윤-발전성 페이스트의 제조

<208> (A) 유기 물질의 제조

<209> 용매 및 아크릴 폴리머를 혼합, 교반 및 100 °C로 가열하여 결합제 중합체를 완전히 용해시켰다. 생성 용액을 80 °C로 식히고, 남아 있는 유기 성분을 첨가하고, 혼합물을 교반하여 모든 고체를 완전히 용해시켰다. 그 후 물질을 325-메쉬 스크린을 통해 여과한 뒤 냉각하였다.

<210> (B) 페이스트의 제조

<211> 페이스트는 황색 조명 하에서, 유기 비히클, 단량체, 및 다른 유기 성분을 혼합 용기 내에 넣고 혼합하여 제조하였다. 그 후 무기 물질을 유기 성분의 혼합물에 첨가하였다. 그 후 무기 분말이 유기 물질에 의해 젖을 때까지 총 조성물을 혼합하였다. 이 혼합물을 3-롤 밀을 사용하여 롤-밀 하였다. 이 시점에서의 페이스트 속도는 적합한 비히클 또는 용매를 이용하여 조정되어, 최적의 가공을 위한 속도를 알 수 있다.

<212> 페이스트 조성물의 제조 공정 중 및 부품 제조 중의 먼지 오염을 막기 위해 주의가 요구되는데, 이는 이러한 오염이 결함을 유발할 수 있기 때문이다.

<213> (C) 제조 조건

<214> (1) 흑색 전극의 형성

<215> 조성물 및 건조 후 원하는 두께에 따라서, 200 내지 400 메쉬 스크린을 이용하여, 페이스트를 유리 기판에 스크린 인쇄법으로 도포하였다. 350 메쉬 폴리에스테르 스크린을 이용하여, 예시적인 흑색 페이스트를 유리 기판에 스크린 인쇄법으로 도포하였다. 2층 구조로서 시험되는 부품은 투명한 전극 (박막 ITO)가 형성된 유리 기판상에서 제조하였다 (단일층 (흑색만의) 구조로서 시험되는 부품은 ITO 필름이 없는 유리 기판상에서 제조하였다. 그 후 부품을 80 °C에서 20 분 동안 열기 순환 오븐 내에서 건조하여, 건조 필름 두께 2 내지 6 μm의 흑색 전극을 형성하였다.

<216> 단일층 (흑색만의) 구조로서 시험되는 부품을 그 후 가열하였다 (공정 5 참조).

<217> 2층 구조로서 시험되는 부품을 하기에 도시되듯이 가공하였다 (공정 2 내지 5 참조).

<218> (2) 버스 전도성 전극의 형성

<219> 다음으로, 2층 부품을 325 스테인레스 스틸 메쉬 스크린을 사용하여 스크린 인쇄법에 의해 광 현상 가능 Ag 전도체 페이스트와 함께 겹쳐 인쇄하였다. 하기 실시예에서, 이 광 현상 가능 Ag 전도체 페이스트는, 0.5 중량%의 비스무트 유리 프리트 A 및 70 중량%의 Ag 분말 (평균 입자 직경: 1.3 μm)을 함유하는 감광성 Ag 페이스트이다. 이 부품을 80 °C의 온도에서 20분 동안 재건조하였다. 건조 필름 두께는 6 내지 10 μm이다. 2층 구조의 건조 두께는 10 내지 16 μm이다.

<220> (3) UV 패턴 노출

<221> 2층 부품을 시준된 UV 광원을 사용하여 광기기를 통해 노출시켰다. 조도: 5 내지 20 mW/cm<sup>2</sup>. 노출 에너지: 400 mj/cm<sup>2</sup>; 접촉 노출시.

<222> (4) 현상

<223> 노출된 부분을 0.5 중량%의 탄산나트륨 수용액을 현상액으로 함유하는, 컨베이어가 설치된 분무 처리 장치를 사용하여 현상하였다. 현상액 온도를 30 °C로 유지하고, 현상액을 10 내지 20 psi로 분무하였다. 상기 부분을 20 초의 현상시간 동안 현상하였다 (3 내지 4 차례의 TTC에 상응). 과량의 물을 강제 공기 스트림을 이용하여 불어 내어, 현상된 부분을 건조하였다.

<224> (5) 소성

<225> 그 후 건조된 부분을 벨트 로에서 10분 동안 최고 온도가 550 °C 또는 500 °C에 도달하는, 2.5 시간의 프로파일을 사용하여 대기 중에서 가열하였다.

<226> 하기 도시되는 실시예를 위한 전극 제조 조건은 상기 (1) 내지 (5)에서 도시되어 있다.

<227> **실시예**

<228> **응용 실시예 1 내지 10**

<229> 이들 실시예들에서 사용한 Ag 전도성 페이스트는 Ag 페이스트 A였다. 흑색 전도성 조성물을 다양한 흑색 전도성 옥사이드 분말들을 사용하여 제조하였다.

<230>

실시예	흑색 전도성 옥사이드	기재	비표면적 m <sup>2</sup> /g
1	A	BaRuO <sub>3</sub>	13.9
2	B	BaRuO <sub>3</sub>	0.2
3	C	Ba 루테네이트/티타네이트	0.5
4	D	CaRuO <sub>3</sub>	0.2
5	E	NdSr <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7</sub>	< 1
6	F	LaSrCuO <sub>4</sub>	< 1
7	G	LaBaCuO <sub>4</sub>	< 1
8	H	YBa <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	< 1
9	I	NdBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7</sub>	< 1
10	J	Bi <sub>2</sub> Sr <sub>2</sub> CaCu <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	< 1

<231> 실시예 2 내지 10은 낮은 비표면적 대 중량비(< 1m<sup>2</sup>/g)를 갖는 전도성 옥사이드 분말을 사용하였다. 실시예 1은 실시예 2와 동일한 전도성 옥사이드 분말을 사용하였지만 비표면적 대 중량비는 현저하게 높았다(13m<sup>2</sup>/g). 사용한 모든 조성물은 동일한 유리 결합제(Bi 유리 프리트 A)를 함유하였다. 시험한 흑색 페이스트 조성물의 상세한 설명을 표 1에 나타내었다. 상기 공정 (1) 내지 (5)를 사용하여, 버스 전도체 전극-흑색 전극 이-층 구조용 시험 부품들, 및 단일 층의 흑색 전극용 시험 부품을 제조하고 다양한 성질들에 대해 조사하였다. 달리 지시한 경우를 제외하고는 모든 부품들을 550℃의 최고 온도까지 소성하였다.

표 1

총 블랙 페이스트 조성물 중 블랙 페이스트 조성의 중량%

성분	실시에 1	실시에 2	실시에 3	실시에 4	실시에 5	실시에 6	실시에 7	실시에 8	실시에 9	실시에 10
유기 결합제 A	27.5	27.5	27.5	27.5	27.5	27.5	27.5	27.5	27.5	27.5
단량체 A	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
용매 A	4.55	4.55	4.55	4.55	4.55	4.55	4.55	4.55	4.55	4.55
유기 결합제 A	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
유기 결합제 B	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
Bi 유리 프리트	47	47	47	47	47	47	47	47	47	47
전도성 옥사이드 A	14									
전도성 옥사이드 B		14								
전도성 옥사이드 C			14							
전도성 옥사이드 D				14						
전도성 옥사이드 E					14					
전도성 옥사이드 F						14				
전도성 옥사이드 G							14			
전도성 옥사이드 H								14		
전도성 옥사이드 I									14	
전도성 옥사이드 J										14

<232>

<233>

상부 층 Ag 전극에 사용한 감광성 Ag 페이스트는 70%의 Ag 분말(평균 입경: 약 1.3 $\mu$ m) 및 0.5%의 Bi 유리 프리트 A를 함유하였다.

<234>

결과를 표 2에 나타내었다.

표 2

실험 조건	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6	실시예 7	실시예 8	실시예 9	실시예 10	DC243
후색 전도성 페이스트	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	A. DC209
Ag 페이스트	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A. DC209
후색 전도성 SA m <sup>2</sup> /g	13	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	9.0
진주 후색 두께 /um	4.7	5.4	5.3	4.4	4.6	4.6	5.7	5.8	6.3	5.1	5.1
진주 Ag/후색 두께/um	13.9	14.7	14.1	13.60	14.4	13.5	13.2	14.1	15.2	13.7	15.7
라인 해상도 (um)	60	70	60	60	60	60	60	60	60	70	50
4밀 라인 두께/um	8.0	8.1	8.4	8.8	9.6	10.8	11.9	15.0	11.0	16.8	9.2
4밀 라인 모서리 킨/um	4.0	4.6	2.0	3.0	*	*	*	*	2.0	*	3.0
블리스터링-550℃에서 소성된 부분	중	저/중	중	저/중	중/상	고	고	고	고	고	저
블리스터링-500℃에서 소성된 부분	NT	NT	NT	NT	저	저/중	저	저	저	중/상	NT
박리	중	중	중/상	중/상	고	고	고	중	고	고	저/중
L값 Ag/후색 2중	7.1	37.2	37.9	45.2	47.8	49.7	49.8	46.9	49.5	58.8	6.8
단일층 L (후색 반)	5.1	30.0	34.6	36.4	42.0	51.0	27.9	40.4	43.7	67.4	4.6
후색 /Ag 저항 mohmsq@5um	10.9	11.4	12.0	11.7	12.1	9.8	11.6	11.9	13.1	13.3	12.9
후색 저항 (Ohms)	850k	>1G	>1G	>1G	>1G	>1G	>1G	>1G	>1G	>1G	430k

- <235>
- <236> \* 고 수준의 블리스터링은 소성 두께, 모서리 킨 및 저항 데이터에 악영향을 끼친다.
- <237> NT - 시험되지 않음
- <238> 모든 실시예들(1 내지 10)의 광 성질(라인 해상도에 의해 측정)은 대조군(DC243/DC209)과 유사하였다.
- <239> 모든 성질들에 있어서, 실시예 1은 대조군(DC243/DC209)과 유사하였다.
- <240> 실시예 1과 2를 비교하면, Ba 루테네이트 전도체의 SA를 증가시키는 것은 후색 색상 및 전도성을 향상시켰다.
- <241> 일부 실시예들(5 내지 10)은 550℃에서 소성하는 경우 높은 수준의 기포 발생을 보였다. 500℃에서 소성하는 경우, 기포 발생의 수준은 현저하게 감소하였다.
- <242> **용융 실시예 11 내지 19**
- <243> 추가의 실시예들을 하기 후색 전도성 파우더에 기초하여 제조하였다.

실시예	후색 전도성 옥사이드	기재	비표면적 m <sup>2</sup> /g
11	I	NdBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7</sub>	1.0
12	K	NdBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7</sub>	6.0

13	L	SrRuO <sub>3</sub>	1.2
14	M	SrRuO <sub>3</sub>	5.6
15	N	La <sub>2</sub> CuO <sub>4</sub>	6.3
16	K	NdBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7</sub>	6.0
17	L	SrRuO <sub>3</sub>	1.2
18	M	SrRuO <sub>3</sub>	5.6
19	N	La <sub>2</sub> CuO <sub>4</sub>	6.3

<245> 실시예 11 내지 15는 14 중량%의 전도성 옥사이드를 함유하였다. 실시예 16 내지 19에서 전도성 수준은 두 배가 되어 28 중량%였다.

<246> 실시예 11 내지 19의 상세한 조성을 표 3에 나타내었다.

**표 3**

총 블랙 페이스트 조성물 중 블랙 페이스트 조성의 중량%

성분	실시예 11	실시예 12	실시예 13	실시예 14	실시예 15	실시예 16	실시예 17	실시예 18	실시예 19
유기 결합제 A	27.5	27.5	27.5	27.5	27.5	27.5	27.5	27.5	27.5
단량체 A	6	6	6	6	6	6	6	6	6
용매 A	4.55	4.55	4.55	4.55	4.55	4.55	4.55	4.55	4.55
유기 결합제 B	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
유기 결합제 C	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
Bi 유리 프리트	47	47	47	47	47	33	33	33	33
전도성 옥사이드 I	14								
전도성 옥사이드 K		14							
전도성 옥사이드 L			14						
전도성 옥사이드 M				14					
전도성 옥사이드 N					14				
전도성 옥사이드 K						28			
전도성 옥사이드 L							28		
전도성 옥사이드 M								28	
전도성 옥사이드 N									28

<247>

<248> 실시예 2 내지 10은 모두 낮은 SA를 가지는 전도체를 사용하였고, 그들의 L 값은 높았고, 흑색 단독의 전도성은 > 1 Gohm이었다. 실시예 11 내지 19는 보다 높은 SA의 흑색 전도체, 및(또는) 페이스트의 흑색 전도성의 증가한 수준을 사용하는 것, 및(또는) 보다 두꺼운 두께의 흑색 전극을 사용하는 것 중 어느 하나에 의해 설계되어 L 값 및 흑색 전도성이 향상될 수 있다는 것을 보여주었다.

<249> 그러므로, 실시예 11 내지 19를 단일 층(흑색 단독) 구조 내에서 시험하였다.

표 4

	실시예	실시예	실시예	실시예	실시예	실시예	실시예	실시예	실시예
흑색 전도성 페이스트	11	12	13	14	15	16	17	18	19
Ag 페이스트	A	A	A	A	A	A	A	A	A
흑색 전도성	I	K	L	M	N	K	L	M	N
흑색 전도성 수준 (wt%)	14	14	14	14	14	28	28	28	28
흑색 전도성 SA m <sup>2</sup> /g	1.0	6.0	1.2	5.6	6.3	6.0	1.2	5.6	6.3
건조 흑색 두께 1층 (um)	6.8	6.6	7.1	7.2	6.9	6.6	7.0	6.8	6.4
건조 흑색 두께 2층 (um)	13.2	13.3	14.9	14.0	12.8	13.3	14.6	13.9	13.0
L 칼라-1흑색층	54.4	53.5	32.5	5.0	33.6	6.8	5.1	4.7	6.6
L 칼라-2흑색층	39.2	40.8	7.3	4.8	11.5	7.3	4.9	4.7	6.8
흑색 저항 (Ohms) 1흑색층	>1G	>1G	>1G	>1G	>1G	>1G	2.4k	1.5k	>1G
흑색 저항 (Ohms) 2흑색층	>1G	>1G	>1G	>1G	>1G	>1G	580	840	>1G

<250>

<251>

모든 실시예들은, L-값이 이미 낮은 값(< 10)인 경우를 제외하고, 흑색 전극 두께가 증가하는 경우 L-값이 낮아짐을 보여주었다. 모든 실시예들은, L-값이 이미 낮은 값(< 10)인 경우를 제외하고, 흑색 전극의 전도성 수준이 증가하는 경우 L-값이 낮아짐을 보여주었다.

<252>

실시예 1-2 및 13-14에서, 흑색 전도체의 SA가 증가하는 경우 L-값은 낮아졌다.

<253>

실시예 17-18은 흑색 전극 두께가 증가하는 경우 흑색 저항이 낮아짐을 보여주었다.

<254>

실시예 13-17 및 14-18은 흑색 전극의 전도성 수준이 증가하는 경우 흑색 저항이 낮아짐을 보여주었다.

<255>

실시예 1-2는 흑색 전도체의 SA가 증가하는 경우 흑색 저항이 낮아짐을 보여주었다.

**발명의 효과**

<256>

본 발명의 조성물로부터 L 값 및 흑색 전도성이 향상된 흑색 전극을 얻을 수 있으며, 이는 광패턴법에서 사용되는 광화상형성가능 후막 조성물을 사용함으로써 제작된, 흑색 전극이 기관과 전도체 전극 배치 사이에 존재하는 PDP 소자와 같은 평면 패널 디스플레이 분야에 특히 유용하다.

**도면의 간단한 설명**

<1>

도 1은 본 발명의 일 실시양태에 따라 제조된 AC PDP 장치의 개략도를 예시하는 확대 투시도를 나타낸다.

<2>

도 2는 버스 전극을 제조하고, 동일한 유리 기관 상에 상기 버스 전극 및 투명 전극 사이에 배치된 전극을 연락시키는 방법의 일련의 공정의 설명적 모식도이다: (a) 흑색 전극 형성용의 감광성 후막 조성물 층을 도포하는 단계; (b) 버스 전극 형성용의 감광성 후막 전도성 조성물을 도포하는 단계; (c) 노출 전극 패턴을 설정하는 단계; (d) 현상 단계; (e) 소성 단계.

<3>

도 3은 버스 전극을 제조하고, 동일한 유리 기관 상에 상기 버스 전극 및 투명 전극 사이에 배치된 전극을 연락시키는 방법의 일련의 공정의 설명적 모식도이다: (a) 흑색 전극 형성용의 감광성 후막 조성물 층을 도포하는 단계; (b) 노출 전극 패턴을 설정하는 단계; (c) 현상 단계; (d) 소성 단계; (e) 버스 전극 형성용의 감광성 후막 전도성 조성물을 도포하는 단계; (f) 제2 버스 전극 조성물 층의 상에 따른 노출에 의해 전극 패턴을 설정하는 단계; (g) 현상 단계; (h) 소성 단계.

<4>

<도면에 사용된 부호에 대한 설명>

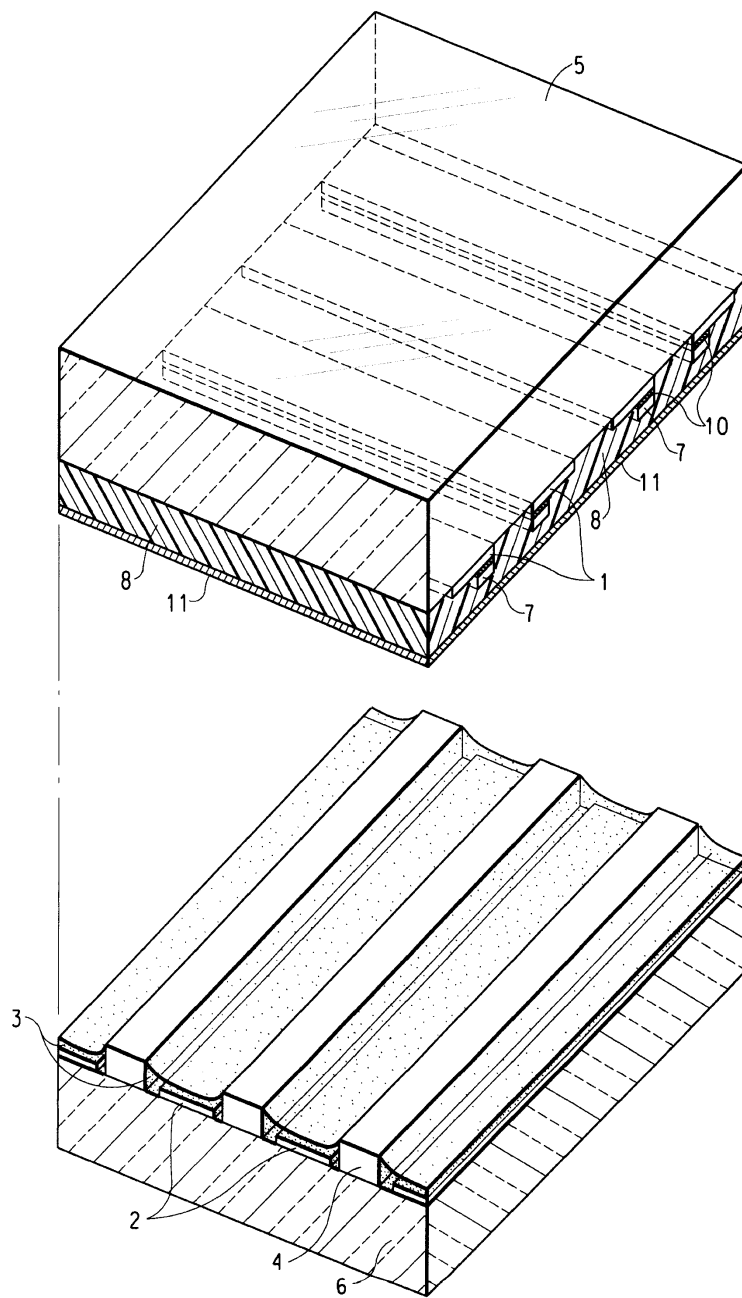
<5>

1. 투명 전극

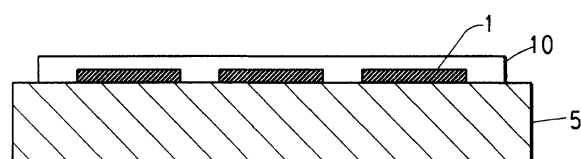
- <6> 2. 어드레스 전극
- <7> 3. 형광 물질
- <8> 4. 셀 배리어
- <9> 5. 전면 유리 기판
- <10> 6. 배면 유리 기판
- <11> 7. 버스 전도체 전극
- <12> 7a. 노출부
- <13> 7b. 비노출부
- <14> 8. 유전층
- <15> 9. MgO 보호층
- <16> 10. 흑색 전극 (감광성 두꺼운 필름 전극 층)
- <17> 10a. 노출부
- <18> 10b. 비노출부
- <19> 11. MgO 층
- <20> 13. 필름(phototool; 표적)

도면

도면1

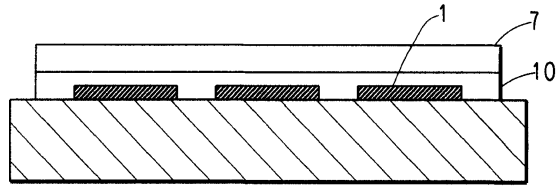


도면2a

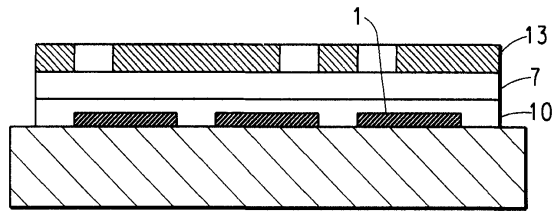




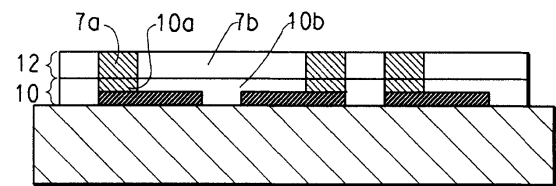
도면2b



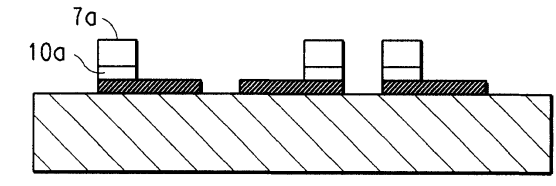
도면2c



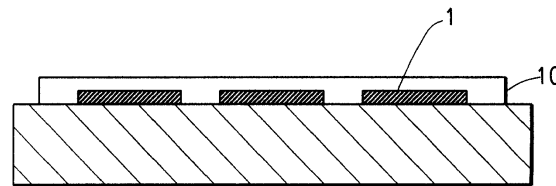
도면2d



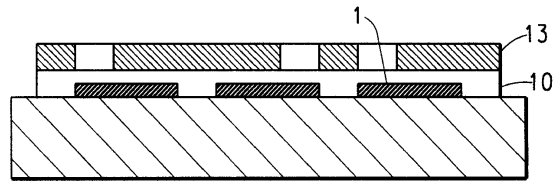
도면2e



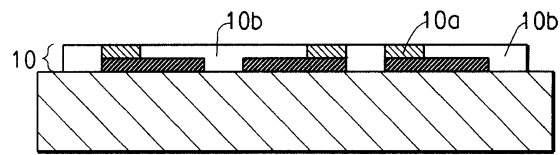
도면3a



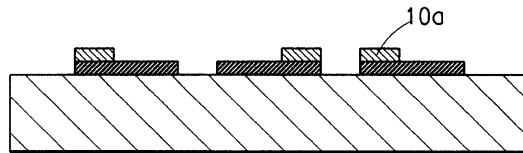
도면3b



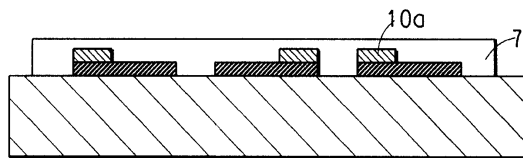
도면3c



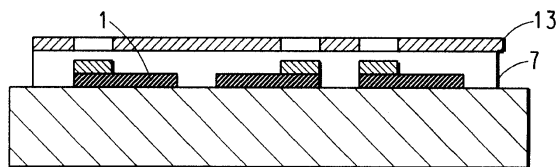
도면3d



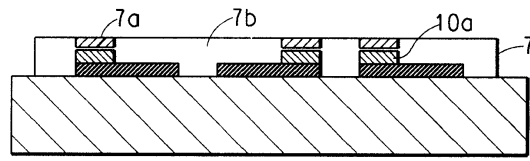
도면3e



도면3f



도면3g



도면3h

