

(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2004-123775

(P2004-123775A)

(43) 公開日 平成16年4月22日(2004.4.22)

(51) Int.Cl.⁷

C08F 2/44
H01J 9/02
H01J 11/02
// H01B 3/00

F 1

C08F 2/44
C08F 2/44
H01J 9/02
H01J 11/02
H01B 3/00

テーマコード(参考)

A 4 J O 1 1
C 5 C O 2 7
F 5 C O 4 O
B 5 G 3 0 3
A

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 17 頁)

(21) 出願番号

特願2002-285548 (P2002-285548)

(22) 出願日

平成14年9月30日 (2002. 9. 30)

(71) 出願人 591021305

太陽インキ製造株式会社
東京都練馬区羽沢二丁目7番1号

(72) 発明者 小島 秀明

埼玉県比企郡嵐山町大字大蔵388番地
太陽インキ製造株式会社嵐山事業所内

(72) 発明者 柿沼 正久

埼玉県比企郡嵐山町大字大蔵388番地
太陽インキ製造株式会社嵐山事業所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】感光性熱硬化性ペースト組成物

(57) 【要約】

【課題】凹部、貫通孔への充填性が良好で、かつ深部までの硬化性に優れ、無機微粒子の選択に制限がなく、また、焼成時におけるパターンの剥がれやクラック、焼成物残渣(気泡発生)を生じることがない感光性熱硬化性ペースト組成物を提供する。

【解決手段】(A)無機微粒子、(B)重量平均分子量が3,000~300,000の範囲であるバインダーポリマー、(C)エチレン性不飽和結合含有化合物、(D)光ラジカル発生剤、及び(E)熱ラジカル発生剤を含有し、前記(B)成分を前記(C)成分の少なくとも1種に溶解させたものを用いる。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

(A) 無機微粒子、(B) 重量平均分子量が3,000~300,000の範囲であるバインダーポリマー、(C) エチレン性不飽和結合含有化合物、(D) 光ラジカル発生剤、及び(E) 熱ラジカル発生剤を必須成分とし、前記(B)成分を前記(C)成分の少なくとも1種に溶解させたものを用いることを特徴とする感光性熱硬化性ペースト組成物。

【請求項 2】

前記バインダーポリマー(B)と前記エチレン性不飽和結合含有化合物(C)の配合割合が質量比で100:50~2,000であることを特徴とする請求項1に記載の感光性熱硬化性ペースト組成物。

10

【請求項 3】

前記エチレン性不飽和結合含有化合物(C)が、1分子中に1個のエチレン性不飽和結合を有する液状単官能エチレン性不飽和結合含有化合物と、1分子中に2個以上のエチレン性不飽和結合を有する多官能エチレン性不飽和結合含有化合物とからなることを特徴とする請求項1又は2に記載の感光性熱硬化性ペースト組成物。

【請求項 4】

前記熱ラジカル発生剤(E)が過酸化物またはアゾ化合物の少なくとも1種であることを特徴とする請求項1乃至3のいずれか一項に記載の感光性熱硬化性ペースト組成物。

20

【請求項 5】

所定パターンに形成した溝、凹部、貫通孔を利用してパターンを形成する工法に用いることを特徴とする請求項1乃至4のいずれか一項に記載の感光性熱硬化性ペースト組成物。

【発明の詳細な説明】**【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、プラズマディスプレイパネル(PDP)、フィールドエミッショナディスプレイ(FED)、液晶表示装置LCD)、蛍光表示装置、混成集積回路等における構造支持体(スペーサー、リブ或いは隔壁と呼ばれる)、電極(導体回路)パターン、誘電体(抵抗体)パターン、ブラックマトリックスパターン等の形成に適した感光性熱硬化性ペースト組成物に関する。

【0002】

30

【従来の技術】

従来、フラットパネルディスプレイにおける構造支持体等の厚膜形成には、溶剤型ガラスベーストを用いたスクリーン印刷法によるパターン形成、全面塗布した後サンドブラストエッチングするサンドブラスト法によるパターン形成が一般的に行なわれている。しかしながら、スクリーン印刷法によるパターン形成では一回の印刷で形成できる厚さが10~20μm程度であることから、約100~200μm程度の高さを必要とする構造支持体等を形成するためには印刷・乾燥を繰り返し行う必要があり、また、サンドブラスト法によるパターン形成ではパターニング工程においてセラミック粉末やエッチングされたガラスベースト乾燥膜などが排出され、これらを完全に除去してかつ排出物の処理を行わなければならなかった。

40

【0003】

一方で、構造支持体等の厚膜パターンを形成する他の方法として、全面に硬化性ペーストを塗布し、乾燥した後部分的に選択して紫外線を照射することで硬化し、未硬化部分のみ現像してパターン形成を行うフォトリソ法がある。しかしながら、このフォトリソ法では、用いる光硬化性ペーストの光透過率を維持するために無機微粒子の光透過性に制約があり、光透過性が低い無機微粒子を使用した場合に充分な硬化深度が得られないため、使用できる無機微粒子の種類に制限がある。また、一度に所望の高さまでパターニングしようとした時紫外線照射表面と最深部とに硬化度合いの差が生じ、現像工程においてパターンの欠損が発生し易くなるため厚膜パターンを形成するには塗布・露光を繰り返し行っていた。

50

さらに、サンドブラスト法、フォトリソ法ではペーストを全面に塗布した後不要部分を除去する工程であるためペーストの使用効率が低いことがコストの問題につながる。

【0004】

これに対し、上述した工法に代わるパターン形成方法として、樹脂で形成したパターン溝にペーストを充填して樹脂を除去する埋め込み法やパターン溝にペーストを充填して被転写体へパターンを形成する転写法などのパターン形成方法が提案されている（特開平9-134676号、特開平9-147754号、特開平10-125219号、特開平10-200239号公報参照）。

【0005】

かかる工法で用いられるガラスペースト組成物は、熱硬化させるか又は乾燥して固化させるものが一般的であった。そのため、この工法では、ペーストの粘度を下げて埋め込み性を向上させるために、ペースト中には溶剤成分を含み、熱硬化の前に溶剤成分の揮発を目的とした乾燥工程や硬化を目的とした加熱が必要となる。特に乾燥工程では、溶剤成分の揮発によりガラスペーストが体積収縮するために、埋め込みと乾燥工程を2回以上繰り返す必要がある。このように、熱硬化型のペースト組成物では工程の複雑化を招きやすい。

【0006】

一方、上記埋め込み法に光硬化性ガラスペーストを用いる場合では、フォトリソ法と同様使用する無機微粒子の光透過性に制約があり、光透過性の乏しい無機微粒子を使用した場合には光硬化反応による硬化が不充分であったり、紫外線照射表面と最深部で硬化性が異なるためパターン溝除去工程でパターンがちぎれたりして形成困難であるという難点があった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上述のような事情に鑑みてなされたものであり、その主たる目的は、無溶剤若しくは少ない溶剤含有量でも無機微粒子をペースト化できると共に、凹部、貫通孔への充填性が良好で、かつ深部までの硬化性に優れ、無機微粒子の選択に制限がなく、また、焼成時におけるパターンの剥がれやクラック、焼成物残渣（気泡発生）を生じることがない感光性熱硬化性ペースト組成物を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】

前記目的を達成するために、本発明によれば、（A）無機微粒子、（B）重量平均分子量が3,000～300,000の範囲であるバインダーポリマー、（C）エチレン性不飽和結合含有化合物、（D）光ラジカル発生剤、及び（E）熱ラジカル発生剤を含有することを特徴とする感光性熱硬化性ペースト組成物が提供される。

【0009】

このような感光性熱硬化性ペースト組成物の好適な態様においては、前記（B）成分を前記（C）成分の少なくとも1種に溶解させた樹脂溶液が用いられ、また、前記バインダーポリマー（B）と前記エチレン性不飽和結合含有化合物（C）の配合割合は質量比で1:0.5～2.0であることが好ましい。さらに、前記バインダーポリマー（B）としては重量平均分子量が3,000～300,000の範囲であるものを用いることが好ましく、また、前記エチレン性不飽和結合含有化合物（C）は、1分子中に1個のエチレン性不飽和結合を有する液状単官能エチレン性不飽和結合含有化合物と、1分子中に2個以上のエチレン性不飽和結合を有する多官能エチレン性不飽和結合含有化合物とからなることが好ましい。

このような感光性熱硬化性ペースト組成物は、所定パターンに形成した溝、凹部、貫通孔を利用してパターンを形成する工法に好適に用いられる。

【0010】

【発明の実施の形態】

本発明の感光性熱硬化性ペースト組成物は、前記エチレン性不飽和結合含有化合物（C）を反応に導くラジカル発生剤として、光ラジカル発生剤と熱ラジカル発生剤とを併用する

10

20

30

40

50

ことで硬化可能なパターンの深さを向上させた点に特徴を有する。具体的には、紫外線を照射することで光ラジカル発生剤により照射表面から硬化し、熱をかけることで熱ラジカル発生剤により内部、深部の硬化を促進し得るため、含有する無機微粒子の光透過性に制限されず、硬化可能なパターンの深さを向上させた点に特徴を有する。さらに、バインダー（B，C成分）の成分組成に関して、重量平均分子量が3,000～300,000の範囲である高分子量のバインダーポリマーと低分子量のエチレン性不飽和結合含有化合物を組み合わせて用い、所定の割合で配合することで所定パターンに形成した溝、凹部、貫通孔に対する充填性と硬化後に硬化物強度を両立させた点に特徴がある。好適には、前記バインダーポリマー（B）を前記エチレン性不飽和結合含有化合物（C）の少なくとも1種に溶解させたものを用いることにより、組成物のペースト化やペースト充填性をさらに向上できると共に、エチレン性不飽和結合含有化合物（C）の硬化によってそれに溶解しているバインダーポリマー（B）が容易に固体化し、タックフリー状態の充填物が得られるので、硬化後の物性を向上できるという利点が得られる。さらに好適には、前記エチレン性不飽和結合含有化合物（C）として、溶解性の良い1分子中に1個のエチレン性不飽和結合を有する液状单官能エチレン性不飽和結合含有化合物と、硬化性に優れた1分子中に2個以上のエチレン性不飽和結合を有する多官能エチレン性不飽和結合含有化合物とを組み合わせて用いることにより、良好なペースト状にでき、溝、凹部、貫通孔へのペースト充填性をより一層向上できる。エチレン性不飽和二重含有化合物（C）は光ラジカル発生剤及び熱ラジカル発生剤を併用することで充分に内部まで硬化し、硬化後の離型性等離型等から離型できる状態が容易に得られるので、結果的には充分な硬化深度が得られる。10 20

【0011】

これにより、本発明の感光性熱硬化性ペースト組成物は、無機質焼成パターンの形成において、所定パターンに形成した溝、凹部、貫通孔を利用してパターンを成形する工法、例えば、所定のパターン溝、凹部、貫通孔を有する離型を用い、印刷及び転写によりパターンを形成するのに好適に用いることができる。

【0012】

以下、本発明の感光性熱硬化性ペースト組成物について具体的に説明する。

まず、無機微粒子（A）としては、所望の用途に応じて、主成分としてガラス微粒子（A-1）、金属微粒子（A-2）、黒色導電性微粒子（A-3）、セラミック微粒子（A-4）などが単独で又は組み合わせて用いられるが、いずれの無機微粒子を用いる場合でも、焼成性や密着性を良くするためにはガラス微粒子を添加することが好ましい。30

ガラス微粒子（A-1）としては、焼成を600以下の温度で行なえるように、軟化点が300～600の低融点ガラスフリットが用いられ、酸化鉛、酸化ビスマス、酸化亜鉛、酸化リチウム、又はアルカリホウケイ酸塩を主成分とするものが好適に使用できる。また、低融点ガラスフリットとしては、ガラス転移温度が300～550、熱膨張係数 $\alpha = 70 \sim 90 \times 10^{-7}/\text{K}$ のものを用いることが好ましく、また、焼成成型物の表面平滑性の点から平均粒径10μm以下、好ましくは2.5μm以下のものを用いるといい。

【0013】

本発明の感光性熱硬化性ペースト組成物を導電性ペーストとして処方する場合に用いる無機微粒子（A）としては、金属微粒子（A-2）及び/又は黒色導電性微粒子（A-3）、並びにこれらの導電性微粒子とガラス微粒子（A-1）の混合物が挙げられる。

具体的には、金属微粒子（A-2）としては、金、銀、銅、ルテニウム、パラジウム、白金、アルミニウム、ニッケル等やこれらの合金を用いることができる。上記金属微粒子は、単独で又は2種類以上を組み合わせて用いることができ、平均粒径としては焼成成型物の表面平滑性の点から10μm以下、好ましくは5μm以下の粒径が好適である。また、これらの金属微粒子は、球状、ブロック状、フレーク状、デンドライト状の物を単独で又は2種類以上を組み合わせて用いることができる。また、これらの金属微粒子の酸化防止、組成物内での分散性向上、現像性の安定化のため、特にAg、Ni、Alについては脂

10

20

30

40

50

肪酸による処理を行なうことが好ましい。脂肪酸としては、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、ステアリン酸等が挙げられる。

【0014】

また、黒色導電性微粒子（A-3）は、PDP用電極作成工程においては500～600という高温焼成を伴うため、高温での色調や導電性の安定性を有するものである必要があり、例えばルテニウム酸化物やルテニウム化合物、銅-クロム系黒色複合酸化物、銅-鉄系黒色複合酸化物等が好適に用いられる。特にルテニウム酸化物又はルテニウム化合物は、高温での色調や導電性の安定性に極めて優れていることから最適である。

【0015】

前記したような金属微粒子（A-2）及び／又は黒色導電性微粒子（A-3）を主成分として配合して感光感熱硬化性導電性ペーストを処方した場合にも、焼成後の皮膜の強度、基板への密着性向上のために、前述したようなガラス微粒子（A-1）を金属微粒子（A-2）及び／又は黒色導電性微粒子（A-3）100質量部当たり1～30質量部の範囲で添加することが好ましい。また、後述するセラミック微粒子や他の無機フィラーも添加することができる。10

【0016】

セラミック微粒子（A-4）としては、アルミナ、コーディライト、ジルコンのうち、1種又は2種以上を用いることが好ましい。また、解像度の点から平均粒径10μm以下、好ましくは2.5μm以下のものを用いることが好ましい。無機微粒子としてはこのようなセラミック微粒子のみを焼結助剤と共に用いることもできるが、構造支持体等の焼成物パターン内部の緻密性向上や焼成物の機械的強度を増大させる目的で、ガラスペーストや導電性ペーストにセラミック微粒子を配合することもできる。すなわち、ガラス成分は焼成時に収縮するが、前記ガラス微粒子100質量部当たりセラミック微粒子を0.1～50質量部配合することによって、緻密で収縮率の小さい構造支持体等の焼成物パターンを得ることができる。この際、セラミック微粒子の配合量が上記範囲よりも過剰になると基板に対する接着性が劣るようになるので好ましくない。20

【0017】

また、焼成物パターンに黒色が求められる場合には、Fe、Co、Cu、Cr、Mn、Al等の1種又は2種類以上の金属酸化物からなる黒色顔料、例えばCo-Cr-Fe、Co-Mn-Fe、Co-Fe-Mn-Al、Co-Ni-Cr-Fe、Co-Ni-Al-Cr-Fe、Co-Mn-Al-Cr-Fe-Si等を添加することができる。このような黒色顔料としては、黒色度の点から平均粒径1.0μm以下、好ましくは0.6μm以下のものが好適である。30

一方、焼成物パターンに白色が求められる場合には、酸化チタン、酸化アルミニウム、シリカ、炭酸カルシウム等の白色顔料を添加することができる。このような無機顔料の添加量は、必要な黒色度や白色度に応じて調節すればよい。

【0018】

本発明で用いる無機微粒子（A）は、10ミクロン以下の粒径のものが好適に使用されるため、2次凝集防止、分散性の向上を目的として、無機微粒子の性質を損わない範囲で有機酸、無機酸、シランカップリング剤、チタネート系カップリング剤、アルミニウム系カップリング剤等で予め表面処理したものを用いたり、組成物をペースト化する時点で上記処理剤を添加することができる。40

また、組成物の保存安定性向上のため、金属あるいは酸化物粉末との錯体化あるいは塩形成などの効果のある化合物を、安定化剤として添加することができる。安定化剤としては、無機酸、有機酸、リン酸化合物（無機リン酸、有機リン酸）などの酸を好適に用いることができる。このような安定剤の添加量は、無機微粒子（A）100質量部当たり5質量部以下が適当である。

【0019】

重量平均分子量が3,000～300,000の範囲であるバインダーポリマー（B）としては、アクリル系ポリオール、ポリビニルアルコール、ポリビニルアセタール、スチレ
50

ン - アリルアルコール、フェノール樹脂、共重合(メタ)アクリレート樹脂、共重合 - メチルスチレン樹脂、ポリプロピレンカーボネート樹脂、オレフィン系水酸基含有ポリマー、これらの水酸基含有ポリマーの水酸基やアミノ樹脂のアミノ基にラクトンを付加したラクトン変性ポリマー、1分子中に水酸基又はアミノ基と不飽和基を併せ持つモノマーの単独重合体、ラクトン変性モノマーと他の不飽和基を有するモノマーとの共重合体、メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース等のセルロース誘導体などが挙げられるが、焼成適性からエチルセルロース、共重合(メタ)アクリレート樹脂、共重合 - メチルスチレン樹脂、プロピレンカーボネート樹脂が好ましい。

【0020】

前記したバインダーポリマー(B)の中でも、焼成特性よりアクリル系ポリマーが適しており、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n - プロピル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、n - ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、t - ブチル(メタ)アクリレート、2 - ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2 - ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2 - エチルヘキシル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリレート類の1種又は2種以上から得られる共重合物あるいはさらに他のモノマー成分との共重合物などが挙げられる。

【0021】

前記したようなバインダーポリマー(B)は、焼成により除去される成分であるが、無機微粒子(A)のバインダーとして、また転写性の向上等を目的として含有させるものであり、熱可塑性を示すバインダーポリマーを用いた場合、ペースト自体の粘度が高くて、加温によって軟化もしくは溶融し、塗布又は溝部への充填が可能となる。一方、アクリル酸付加などにより光及び熱による反応性を付与した樹脂を用いた場合、硬化後の離型における強度を付与することが可能となる。

【0022】

前記バインダーポリマー(B)は、後述するようなエチレン性不飽和結合含有化合物(C)の少なくとも1種に溶解させて用いることが好ましい。これにより、組成物のペースト化やペースト充填性をさらに向上できると共に、エチレン性不飽和結合含有化合物(C)の硬化によってそれに溶解しているバインダーポリマー(B)が容易に固形化し、タックフリー状態の充填物が得られるので、硬化後の転写性を向上できるという利点が得られる。

また、バインダーポリマー(B)の重量平均分子量は、通常、3,000以上であることが必要であり、好ましくは10,000 ~ 300,000、さらに好ましくは25,000 ~ 300,000の範囲である。バインダーポリマー(B)の重量平均分子量が3,000未満ではバインダーの有する粘性が効果を発揮せずペースト化が困難であり、一方、重量平均分子量が300,000を超えた場合バインダーポリマー(B)のエチレン性不飽和結合含有化合物(C)への溶解が難しくなると共に、ペーストの粘性が高くなりすぎて、充填性が悪くなるので好ましくない。

【0023】

さらに、バインダーポリマー(B)の熱分解温度は、前記ガラス微粒子(A - 1)のガラス転移点よりも低くなければならない。バインダーポリマー(B)の熱分解温度がガラス微粒子のガラス転移点よりも高いと、焼成初期において充分に除去されず、ガラス中に焼成残渣(バインダーポリマーが熱分解して生成する気泡)として残るため好ましくない。

【0024】

バインダーポリマー(B)の配合割合は、前記無機微粒子(A)100質量部当り1 ~ 50質量部、好ましくは1 ~ 20質量部が適當である。バインダーポリマー(B)の配合割合が上記範囲よりも少ないとバインダーの有する粘性効果が不足し、溝部への埋め込み性や硬化後の転写性等の点で好ましくなく、一方、上記範囲よりも多いと無機微粒子濃度が必然的に低くなり焼成時の収縮が大きくなるという点で好ましくない。

【0025】

10

20

30

40

50

前記エチレン性不飽和結合含有化合物(C)としては、溶解性の良い1分子中に1個のエチレン性不飽和結合を有する液状单官能エチレン性不飽和結合含有化合物(C - 1)、例えばメチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-プロピル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、t-ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシリ(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、イソステアリル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、エトキシ-ジエチレングリコール(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、フェニルグリシジルエーテル(メタ)アクリレート等や、硬化性に優れた1分子中に2個以上、好ましくは3個以上のエチレン性不飽和結合を有する多官能エチレン性不飽和結合含有化合物(C - 2)、例えばジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ノナンジオールジ(メタ)アクリレート、ポリウレタンジ(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、ペンタエリスリトールトリ(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、トリメチロールプロパンエチレンオキサイド変成トリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、多塩基酸とヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートとのモノ-、ジ-、トリ-、又はそれ以上のポリエステル、多塩基酸とOH基をもつ多官能(メタ)アクリレートモノマーとのモノ-、ジ-、トリ-、又はそれ以上のポリエステル、モノ(2-メタクリロイルオキシエチル)ホスフェート、モノ(2-アクリロイルオキシエチル)ホスフェート、ジ(2-アクリロイルオキシエチル)ホスフェートなどが挙げられ、これらを単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。

上記エチレン性不飽和結合含有化合物(C)と前記バインダーポリマー(B)の配合割合は、組成物の硬化性促進の点から、重量比で、バインダーポリマー(B) : エチレン性不飽和結合含有化合物(C) = 100 : 50 ~ 2,000、好ましくは100 : 100 ~ 1,000質量部が適当である。

【0026】

特に前記エチレン性不飽和結合含有化合物(C)として、溶解性の良い1分子中に1個のエチレン性不飽和結合を有する液状单官能エチレン性不飽和結合含有化合物(C - 1)と、硬化性に優れた1分子中に2個以上、好ましくは3個以上のエチレン性不飽和結合を有する多官能エチレン性不飽和結合含有化合物(C - 2)とを組み合わせて用いることが好ましい。これらを組み合わせて用いることにより、これらの相乗効果により、良好なペースト状にでき、溝、凹部、貫通孔へのペースト充填性や硬化後の離型性等をより一層向上できると共に、雌型等から離型できる状態が容易に得られる。液状单官能エチレン性不飽和結合含有化合物(C - 1)と多官能エチレン性不飽和結合含有化合物(C - 2)の比率は、前記バインダーポリマー(B)の分子量や溶解性にもよるが、(C - 1) : (C - 2) = 1 : 0.1 ~ 10、好ましくは1 : 0.1 ~ 2の割合が好ましい。

【0027】

前記光ラジカル発生剤(D)の具体例としては、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル等のベンゾインとベンゾインアルキルエーテル類；アセトフェノン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2,2-ジエトキシ-2-フェニルアセトフェノン、1,1-ジクロロアセトフェノン等のアセトフェノン類；2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタン-1-オン等のアミノアセトフェノン類；2-メチルアントラキノン、2-エチルアントラキノン、2-t-ブチルアントラキノン、1-クロロアントラキノン、2-アミルアントラキノン等のアントラキノン類；2,4-ジメチルチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2,4-ジイ

10

20

30

40

50

ソプロピルチオキサントン等のチオキサントン類；アセトフェノンジメチルケタール、ベンジルジメチルケタール等のケタール類；ベンゾフェノン等のベンゾフェノン類；キサントン類；(2,6-ジメトキシベンゾイル)-2,4,4-ペンチルホスフィンオキサイド、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-フェニルfosfinオキサイド、エチル-2,4,6-トリメチルベンゾイルフェニルfosfinオキネイト等のfosfinオキサイド類；3,3',4,4'-テトラ-(tert-ブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン等各種パーオキサイド類；1,7-ビス(9-アクリジニル)ヘプタンなどが挙げられ、これら公知慣用の光ラジカル発生剤を単独で又は2種類以上を組み合わせて用いることができる。これらの光ラジカル発生剤(D)の配合割合は、前記バインダーポリマー(B)100質量部当り1~20質量部の割合が好ましい。前記配合量が1質量部未満の場合は充分に反応が行われず、一方、前記配合量が20質量部を超えた場合は深部まで光が透過せず、硬化物が脆くなるなどの問題が生じるので好ましくない。10

【0028】

また、上記のような光ラジカル発生剤(D)は、N,N-ジメチルアミノ安息香酸エチルエステル、N,N-ジメチルアミノ安息香酸イソアミルエステル、ペンチル-4-ジメチルアミノベンゾエート、トリエチルアミン、トリエタノールアミン等の三級アミン類のような公知慣用の光増感剤の1種あるいは2種以上と組み合わせて用いることができる。

さらに、より深い光硬化深度を要求される場合、必要に応じて、可視領域でラジカル重合を開始するチバ・スペシャルティー・ケミカルズ社製CGI784等のチタノセン系光ラジカル発生剤、3-置換クマリン色素、ロイコ染料等を硬化助剤として組み合わせて用いることができる。20

【0029】

前記熱ラジカル発生剤(E)の具体例としては、例えば、シクロヘキサンオキサイド、3,3',5-トリメチルシクロヘキサンオキサイド、メチルシクロヘキサンオキサイド等のケトンパーオキサイド類；1,1-ビス(tert-ブチルパーオキシ)-3,3',5-トリメチルシクロヘキサン、1,1-ビス(tert-ブチルパーオキシ)シクロヘキサン、n-ブチル-4,4-ビス(tert-ブチルパーオキシ)バレート、2,2-ビス(4,4-ジtert-ブチルパーオキシシクロヘキシル)プロパン、2,2-ビス(4,4-ジtert-アミルパーオキシシクロヘキシル)プロパン、2,2-ビス(4,4-ジtert-ヘキシルパーオキシシクロヘキシル)プロパン、2,2-ビス(4,4-ジtert-オクチルパーオキシシクロヘキシル)プロパン、2,2-ビス(4,4-ジクミルパーオキシシクロヘキシル)プロパン等のパーオキシケタール類；クメンハイドロパーオキサイド、2,5-ジメチルヘキサン-2,5-ジハイドロパーオキサイド等のハイドロパーオキサイド類；1,3-ビス(tert-ブチルパーオキシ-m-イソプロピル)ベンゼン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルパーオキシ)ヘキサン、ジイソプロピルベンゼンパーオキサイド、tert-ブチルクミルパーオキサイド、tert-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサンエート等のジアルキルパーオキサイド類；デカノイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、2,4-ジクロロベンゾイルパーオキサイド等のジアシルパーオキサイド類；ビス(tert-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネット等のパーオキシカーボネット類；tert-ブチルパーオキシベンゾエート、2,5-ジメチル-2,5-ジ(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン等のパーオキシエステル類等の有機過酸化物系重合開始剤、並びに1,1-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、2,2'-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビス(2-シクロプロピルプロピオニトリル)、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、1,1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、1-[((1-シアノ-1-メチルエチル)アゾ]ホルムアミド、2-フェ
30
40
50

ニルアゾ - 4 - メトキシ - 2 , 4 - ジメチル - バレロニトリル 2 , 2 ' - アゾビス (2 - メチルプロパン) 、 2 , 2 ' - アゾビス (2 , 4 , 4 - トリメチルペンタン) 、 1 , 1 ' - アゾビス (1 - アセトキシ - 1 - フェニルエタン) 、 2 , 2 ' - アゾビス (N - シクロヘキシリ - 2 - メチルプロピオニアミド) 、 2 , 2 ' - アゾビス (N - ブチル - 2 - メチルプロピオニアミド) 等のアゾ系重合開始剤を挙げることができる。

本発明法で混練される成形材料用原料中に必須的に含まれる前記熱ラジカル発生剤 (E) (重合開始剤) としては、 10 時間半減期温度が好ましくは 60 以上、 望ましくは 70 以上のものを単独で又は 2 種類以上を組み合わせて用いることができる。これらの熱ラジカル発生剤 (D) の配合割合は、前記バインダーポリマー (B) 及びエチレン性不飽和二重結合含有化合物 (C) の合計 100 質量部当たり 0 . 5 ~ 10 質量部の割合が好ましい。添加量が 0 . 5 質量部未満の場合は充分に反応が行われず、 10 質量部を超えた場合は反応時に生成するガスによる気泡の発生や、保存安定性が悪くなるなどの問題が生じるので好ましくない。
10

【 0030 】

本発明組成物中に必要に応じて任意に配合できる成分として硬化触媒があり、本発明組成物の硬化反応を促進する目的で用いることができる。好適な硬化触媒として、例えば、オクチル酸錫、ジブチル錫ジ (2 - エチルヘキサノエート) 、ジオクチル錫ジ (2 - エチルヘキサノエート) 、ジオクチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫オキサイド、ジオクチル錫オキサイド、 2 - エチルヘキサン酸鉛などの有機金属触媒などを挙げることができる。
20

【 0031 】

本発明の感光性熱硬化性ペースト組成物には、さらに必要に応じて、安定したペーストとするために無機微粒子に適した分散剤を添加したり、また、粘度調整用としての希釈溶剤や、流動性付与剤、可塑剤、安定剤、消泡剤、レベリング剤、プロッキング防止剤、シランカップリング剤などの各種添加剤も少量添加することができる。

【 0032 】

分散剤としては、カルボキシリ基、水酸基、酸エステルなどのガラス微粒子と親和性のある極性基を有する化合物や高分子化合物、例えばリン酸エステル類などの酸含有化合物や、酸基を含む共重合物、水酸基含有ポリカルボン酸エステル、ポリシロキサン、長鎖ポリアミノアマイドと酸エステルの塩などを用いることができる。市販されている分散剤で特に好適に用いることができるものとしては、 Disperbyk (登録商標) - 101 、 - 103 、 - 110 、 - 111 、 - 160 及び - 300 (いずれもビック・ケミー社製) が挙げられる。このような分散剤の配合量は、前記無機微粒子 (A) 100 質量部当たり 0 . 01 ~ 5 質量部が適当である。
30

【 0033 】

希釈溶剤としては、前記エチレン性不飽和結合含有化合物 (C) として、溶解性の良い 1 分子中に 1 個のエチレン性不飽和結合を有する液状单官能エチレン性不飽和結合含有化合物 (C - 1) が希釈用途で使用できることは言うまでもないが、その他に反応性のない組成物としてトルエン、キシレン、テトラメチルベンゼンや、エクソン化学 (株) 製ソルベッソ # 100 、ソルベッソ # 150 、ソルベッソ # 200 、エクソンアロマティックナフサ No. 2 、シェル (株) 製 L A W S 、 H A W S 、 V L A W S 、シェルゾール D 40 、 D 70 、 D 100 、 70 、 71 、 72 、 A 、 A B 、 R 、 D O S B 、 D O S B - 8 等の芳香族系溶剤；エクソン化学 (株) 製エクソンナフサ No. 5 、 No. 6 、 No. 7 、エクソンオーダーレスソルベント、エクソンラバーソルベント等の脂肪族系溶剤；メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、ヘキサノール、セロソルブ、ブチルセロソルブ、カルビトール、ブチルカルビトール等のアルコール系溶剤；酢酸エチル、酢酸ブチル、セロソルブアセテート、カルビトールアセテート、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸ブチル等のエステル系溶剤；ターピネオール等のテルペン系溶剤を挙げることができる。
40
50

【0034】

以下、添付図面を参照しながら本発明の感光性熱硬化性ペースト組成物を用いたパターン状無機質焼成被膜の製造方法の好適な一例について、PDP背面板の構造支持体形成法を例にして説明する。

まず、図1(A)に示すように、型基板2上に所定のパターン溝4を有する樹脂被膜層3を形成した雌型1aを準備する。あるいは金属製基材を用い、レーザー切削加工、エッチング加工等により基板自体にパターン溝4を形成した雌型1bでもよい。また、パターン溝4の代わりにドット状の凹部や貫通孔を形成したものでも良い。

【0035】

型基板2の材料としては、金属、セラミックス、ガラス、高分子材料等のフィルムもしくはシート、又はこれらの複合シートなどが挙げられる。コストの問題から型基板2の加工性、雌型1の再利用性を考慮して材料を選択することが好ましいが、型基板2側から紫外線を照射する場合(特開平11-260252参照)、型基板2には光透過性材料、例えば透明樹脂基板あるいは透明ガラス基板を用いるといい。一方、雌型に重ね合わせる基板側から紫外線を照射する場合、型基板2としては光反射性基板を用いることが好ましく、それによって、照射された紫外線がペースト組成物中を透過しても光反射性基板により反射され、再度ペースト組成物に吸収されるので、照射された紫外線を効率的に活用できる。このような光反射性基板としては、例えば銅、鉄、アルミニウム、ニッケル等の金属やこれらの合金を用いた基板や箔、透明樹脂基板あるいは透明ガラス基板の裏面、表面、又は基板中に白色ガラス層や白色樹脂層、前述した金属の銀白金属層を形成したものなどが挙げられる。また、加熱工程によって内部、深部の硬化を促進する工程温度に耐え得る材料を選択することが好ましく、金属や合金を用いた金型(特開平11-306965参照)は貫通孔加工を施し安く、再利用性も高く、更に熱伝導が良いことから熱硬化工程において好適である。

【0036】

上記のような型基板2上にパターン溝4を有する樹脂被膜層3を形成する方法としては、印刷法、写真法、描画法、サンドブラスト法などが適用できる。

印刷法の場合には、凹版やロール凹版に前記したような熱硬化性樹脂、感光性樹脂、熱乾燥性樹脂などを含む樹脂ワニスを充填した後、型基板上に転写し、加熱処理又は活性エネルギー線の照射により硬化した所定のパターン溝を有する樹脂被膜層を形成する。写真法の場合には、スクリーン印刷法、ロールコート法、スリットコート法等の適宜の方法により型基板上に前記したような硬化性成分を含む樹脂組成物の塗膜を形成し、又は感光性ドライフィルムをラミネートし、所定の露光パターンを有するフォトマスクを通して露光し、現像して所定のパターン溝を有する樹脂被膜層を形成する。一方、描画法の場合には、型基板上に樹脂塗膜層を形成し、加熱処理又は活性エネルギー線の照射により硬化させた後、例えばレーザー加工により所定のパターン通りに溝部を形成する。サンドブラスト法の場合には、上記硬化塗膜層又は半硬化塗膜層に所定のパターン孔を形成したレジストフィルムを重ね合わせ、ブラスト処理して溝部を形成する。その他、型基板上に熱可塑性樹脂フィルムをラミネートし、加熱して軟化させた状態でエンボス加工して所定のパターン溝を形成することもできる。

【0037】

なお、離型性を良くするために、雌型1の表面にさらにワックス類、フッ素系樹脂、メラミン系樹脂、シリコーンオイル又はシリコーン樹脂など離型剤の被膜を形成することもできる。

パターン溝4の深さ及び幅は、目的に応じて適宜設定できるが、一般に、電極パターンを形成する場合には $5 \sim 100 \mu\text{m}$ 程度、構造支持体パターンを形成する場合、PDPでは $100 \sim 200 \mu\text{m}$ 程度、FEDでは $1 \sim 2 \text{mm}$ 程度が適当である。

【0038】

次に、図1(A)に示すように、雌型1のパターン溝4内に、スキージ、ロールコーラー、ドクターブレード等の適宜の手段により、感光性熱硬化性ガラスペースト組成物10を

10

20

30

40

50

樹脂被膜層 3 が完全に見えなくなるまで充填する。これは、後の工程で基板 11 がペースト組成物 10 に直に接触するようにするためである。樹脂被膜層 3 の上部に出ている感光性熱硬化性ガラスペースト組成物 10 の部分の厚さは適宜設定すればよいが、充填性を更に向上するために脱泡を行うことが好ましく、脱泡の際に生じる収縮の程度を考慮して一般に約 1 μm 以上、好ましくは約 5 μm 以上必要である。約 50 μm 以下、好ましくは約 20 μm 以下程度が望ましい。次いで、好ましくは減圧下で脱泡する。

【 0 0 3 9 】

以上のように雌型 1 のパターン溝 4 に感光性熱硬化性ガラスペースト組成物 10 を完全に充填した後、図 1 (B) に示すように、ガラス基板等の透明基板 11 を張り合わせる。この際、透明基板 11 がペースト組成物 10 と緊密に密着するように、加圧下に張り合わせることもできる。また、対向する一対の押圧ロール間に、パターン溝 4 内に感光性熱硬化性ガラスペースト組成物 10 が充填された雌型 1 と透明基板 11 を給送しながら圧着することもできる。

その後、図 1 (C) に示すように、透明基板 11 側から活性エネルギー線を照射して感光性熱硬化性ガラスペースト組成物を光硬化させる。なお、前記したように、型基板 2 が光透過性基板の場合には、型基板 2 側から活性エネルギー線を照射することもできる。照射光源としては、低圧水銀ランプ、中圧水銀ランプ、超高圧水銀ランプ、キセノンランプ、カーボンアーキュームランプ、メタルハライドランプ、ハロゲンランプなどを用いることができる。

【 0 0 4 0 】

更に、加熱することで露光面による硬化ムラ、凹部形状や電極配線により生じた未露光部の硬化を行う。加熱下限温度は熱ラジカル発生剤 (E) の選択と添加量により適宜に調整でき、加熱上限温度は雌型 1 の材質あるいは耐熱性により決定される。これによりパターン溝 4 の深さや形状によらず硬化物が得られる。

【 0 0 4 1 】

その後、図 1 (D) に示すように、透明基板 11 と雌型 1 を上下逆になるように反転させた後、図 1 (E) に示すように、透明基板 11 とそれに接合した硬化ガラスペースト組成物 10a から雌型 1 を剥がす。この時、感光性熱硬化性ガラスペースト組成物 10a は前記硬化工程によって若干収縮しているため、比較的容易に離型を行なうことができる。また、予め雌型が離型剤により処理されている場合には、よりスムーズに離型を行なうことができる。

次いで、このようにして得られた透明基板 11 及びそれに接合している硬化ガラスペースト組成物 10a を焼成することにより、透明基板上に所定パターンの構造支持体が一体的に形成された PDP 背面板が得られる。

焼成工程は、例えば空気中又は窒素雰囲気下で約 380 ~ 600 度の温度で行なうことが好ましい。また、この時、焼成工程の前段階として、約 300 ~ 500 度に加熱してその温度で所定時間保持し、有機成分を除去する工程を入れることが好ましい。

【 0 0 4 2 】

次に、前記のようにして作製した雌型 1 を用いて導体回路パターンやブラックマトリックスパターンを形成する方法について、図 2 を参照しながら説明する。導体回路や抵抗体の場合、各パターンラインが繋がっている状態では問題が生じるため、各パターンラインを分離した状態にするための配慮が必要になる。

まず、図 2 (A) に示すように、雌型 1 のパターン溝 4 内に、スキージ、ロールコーラー、ドクターブレード等の適宜の手段により、硬化性導電性ペースト組成物 (又はブラックマトリックス用ペースト組成物) 10a を樹脂被膜層 3 が完全に見えなくなるまで充填する。次いで、好ましくは減圧下で脱泡する。その後、雌型 1 の上面に残留しているペースト組成物をドクターブレード等の適当な手段により掻き取り、感光性熱硬化性導電性ペースト組成物 (又はブラックマトリックス用ペースト組成物) 10a の上面が雌型 1 の上面 (無機質被膜 5 の上面) と同一面となるようにする。

【 0 0 4 3 】

以上のように雌型 1 のパターン溝 4 にのみ感光性熱硬化性導電性ペースト組成物 (又はブ

10

20

30

40

50

ラックマトリックス用ペースト組成物) 10 を完全に充填した後、図2(B)に示すように、ガラス基板等の透明基板11を張り合わせる。この際、好ましくは、透明基板11が感光性熱硬化性導電性ペースト組成物(又はブラックマトリックス用ペースト組成物)10と緊密に密着するように、前記したように加圧下に張り合わせる。

その後、図2(C)に示すように、透明基板11側から活性エネルギー線を照射して感光性熱硬化性ペースト組成物を光硬化させる。なお、前記したように、型基板2が光透過性基板の場合には、型基板2側から活性エネルギー線を照射することもできる。

更に、加熱することで露光面による硬化ムラ、凹部形状により生じた未露光部の硬化を行う。これによりパターン溝4の深さや、隠蔽力の高い金属粉末及び黒色顔料の濃度によらず硬化物が得られる。

【0044】

その後、図2(D)に示すように、透明基板11と雌型1を上下逆になるように反転させた後、図2(E)に示すように、透明基板11とそれに接合した硬化ペースト組成物10aから雌型1を剥がす。

次いで、このようにして得られた透明基板11及びそれに接合している硬化ペースト組成物10aを前記したように焼成することにより、透明基板上に所定の導体回路パターン(又はブラックマトリックスパターン)が一体的に形成された基板が得られる。

【0045】

なお、PDPのバス電極形成においては、導電性ペースト、例えば銀ペーストの白層を1層だけ印刷して焼成する場合の他、コントラストを付けるために黒色顔料を添加した銀ペーストの黒層を印刷、乾燥した後、顔料添加によって上昇した抵抗を下げるために、その上に銀ペーストの白層を印刷した後、焼成工程を行なうこともよく行なわれるが、このような積層被膜の焼成にも本発明を適用できることは勿論である。このような場合、雌型のパターン溝にまず部分的に黒銀ペーストを充填し、次いで白銀ペーストを充填する手順で行えばよい。同様な方法で三層以上の焼成物パターンを形成することもできる。

なお、本発明の感光性熱硬化性ペースト組成物は、前記した方法のみに限らず、所定パターンに形成した溝、凹部、孔を利用して無機質焼成パターンを成形するあらゆる工法に適用できることは言うまでもない。

【0046】

【実施例】

以下に本発明の感光性熱硬化性ガラスペースト組成物を用いてPDP用構造支持体パターンを形成した実施例を示す。

【0047】

感光性熱硬化性ガラスペースト組成物の調製：

実施例1～9

下記表1に示す各成分を配合し、攪拌分散させて感光性熱硬化性ガラスペースト組成物を調製した。

なお、ガラス微粒子としては、 PbO 60%、 B_2O_3 20%、 SiO_2 15%、 Al_2O_3 5%の組成を有し、ガラス転移点445、平均粒径1.6 μmのものを使用し、酸化チタン白色顔料(平均粒径約0.25 μm)及び無機フィラーとしてアルミナ(平均粒径約2 μm)を配合した。

一方、バインダー成分としては、重量平均分子量が3,000～300,000の範囲である高分子量のアクリルレジンポリマー(三菱レイヨン社製、BR-101、分子量：160,000)を単官能アクリル系モノマー(共栄社社製、ライトアクリレートECA)に溶解させ、さらに架橋剤として3官能アクリル系モノマー(東亜合成社製、M-350)を添加したものを調製した。また、重量平均分子量が3,000～300,000の範囲であるバインダー成分として、上記アクリルレジンポリマー以外に、アクリルレジンポリマー(三菱レイヨン社製、BR-105、分子量：55,000)又はエチルセルロース(Hercules Inc.社製、N-14)を使用して同様に調製した。さらに、高分子量のエチレン性不飽和結合含有アクリルレジンポリマーを予め単官能アクリル系モ

10

20

30

40

50

ノマー（フェニルグリシジルエーテルアクリレート、イソボルニルアクリレート、イソステアリルアクリレート）に溶解させた樹脂混合物（新中村化学工業社製、B-3015S）を使用して同様に調製した。

【0048】

比較例1～6

下記表2に示す各成分を配合し、前記実施例1～9と同様に攪拌分散させて感光性熱硬化性ガラスペースト組成物を調製した。

【0049】

ガラスペースト硬化物の形成：

ガラス基板上に感光性ドライフィルムを張り付け、フォトリソ法により所定のパターンを形成して出来た高さ170μm、幅55μmのパターン溝を有する樹脂被膜層に、スパッタリングにてITO(Indium Tin Oxide)を3μmの膜厚となるように被覆して雌型を作製した。 10

次いで、この雌型の溝部に上記各実施例及び各比較例の感光性熱硬化性ガラスペースト組成物をドクターブレード法により埋め込むように充填した後、ガラス基板を重ねて密着させ、ガラス基板側から高圧水銀灯UVコンペアにて露光し、ガラスペーストを硬化させた。ついで、雌型をガラス基板から離型して、ガラス基板上にガラスペースト硬化物が接合した状態の転写物を得た。得られた転写物を電気炉を用いて空气中で焼成した。

上記の過程で充填性、UV硬化後の転写性、焼成後の剥がれ、及び焼成後の発泡状態について観察し、以下のように評価した。それらの結果を下記表1及び表2に併せて示す。 20

【0050】

充填性：

感光性熱硬化性ガラスペースト組成物が雌型の溝部に充填される状態を観察し、下記基準にて評価した。

：溝部全体にペースト組成物が容易に充填できた。

：溝部全体にペースト組成物が充填できた。

：溝部に僅かに充填できない部分があった。

×：溝部に充填できない部分が多く発生した。

【0051】

UV硬化後の転写性：

UV硬化後、ガラス基板を雌型から離型して、転写物がガラス基板上に転写される状態を観察し、下記基準にて評価した。 30

：転写物が容易かつ確実に転写された。

：転写物が確実に転写された。

：転写物に僅かな欠損が見られた。

×：転写物に欠損が多く見られた。

【0052】

焼成後の剥がれ：

焼成後のガラス基板を観察し、形成された焼成物の状態を以下の基準で評価した。

：焼成物に剥がれが全く発生しない。

：焼成物に僅かに剥がれが発生した。

×：焼成物に剥がれが発生した。

【0053】

焼成後の発泡：

焼成後得られた焼成物の断面を観察し、発泡の有無で評価した。

【0054】

硬化深度：

溝の深さに傾斜がある金属製粒ゲージ（深さ0～20mil）にペーストを埋め込み、高圧水銀灯コンペア炉にて1.5J/cm²露光し、硬化物を剥がしてゲージに未硬化ペーストが付着している深さを読みとて硬化深度上限として評価した。 50

【0055】

【表1】

組成(質量部) 及び特性	実施例										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
ガラス微粒子	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
アルミナ	—	—	15	15	—	—	—	—	—	—	—
酸化チタン	—	—	5	5	10	10	—	—	—	—	—
黒色顔料(Cu-Cr -Co)	—	—	—	—	—	—	20	20	20	20	20
ポリマー イソブ ンダ ー	B-3015 *1)	20	20	10	10	—	—	—	—	—	—
	BR-101 *2)	—	—	—	—	10	10	—	—	—	—
	N-14 *3)	—	—	—	—	—	2	2	2	2	2
単官能モノマーA *4)	—	—	—	—	20	20	20	20	20	20	20
多官能モノマー *5)	2	2	10	10	2	4	5	5	5	5	5
光ラジカル発生剤 *6)	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
熱ラジカル発生剤A *7)	1	—	1	—	1	—	1	—	0.5	—	—
熱ラジカル発生剤B *8)	—	1	—	1	—	1	—	1	—	0.5	—
分散剤*9)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
希釈溶剤*10)	—	—	—	—	—	—	1	1	1	1	1
充填性	◎	◎	◎	◎	○	○	○	○	○	○	○
UV硬化後転写性	◎	◎	○	○	○	○	○	○	○	○	○
焼成後剥がれ	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
焼成後発泡	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無
硬化深度(mil)	>20	>20	>20	>20	>20	>20	>20	>20	>20	>20	>20
備考	*1):光反応性アクリルレジンポリマー(新中村化学工業社製)32.5% 単官能アクリル系モノマー(フェニクリジルエーテルアクリレート、イソブチリニアクリレート、イソブチリナクリレート)67.5%混合物										
	*2):アクリルレジンポリマー(三菱レーション社製、分子量160,000)										
	*3):エチルセルロース(Hercules Inc.社製)										
	*4):単官能アクリル系モノマーA(共栄社製、ライトアクリレートECA)										
	*5):3官能アクリル系モノマー(東亞合成社製、アロニックスM-350)										
	*6):2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノアミノプロパン-1-オン(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製、イルガキュア-907)										
	*7):t-ブチルパーオキシオクトエート(化薬アクゾ社製、カヤエステル0-50)										
	*8):1,1'-アゾビス(1-アセトキシ-1-フェニルエタン)(大塚化学社製、OTAZO-15)										
	*9):ピック・ケミー社製、Disperbyk-110										
	*10):カルビトールアセテート										

【0056】

【表2】

10

20

30

40

組成(質量部) 及び特性	比較例						
	1	2	3	4	5	6	
ガラス微粒子	100	100	100	100	100	100	
アルミナ	—	15	—	—	—	—	
酸化チタン	—	5	10	—	—	—	
黒色顔料(Cu-Cr -Co)	—	—	—	20	20	20	
ポリマー バインダー	B-3015 *1) BR-101 *2) N-14 *3)	20	10	—	—	—	
単官能モノマーA *4)	—	—	20	20	20	20	
多官能モノマー *5)	2	10	2	5	5	5	
光ラジカル発生剤 *6)	3	3	3	3	3	3	
熱ラジカル発生剤A *7)	—	—	—	—	0.1	—	
熱ラジカル発生剤B *8)	—	—	—	—	—	0.1	
分散剤*9)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
希釈溶剤*10)	—	—	—	1	1	1	
充填性	◎	◎	○	○	○	○	
UV硬化後転写性	△	△	×	×	×	△	
焼成後剥がれ	△	△	△	△	○	○	
焼成後発泡	無	無	無	無	無	無	
硬化深度(mil)	3	3	2	2	4	5	
備考	*1):光反応性アクリルレジンポリマー(新中村化学工業社製)32.5% 単官能アクリル系モノマー(フェニルアクリレート、イソブチルアクリレート、イソステアリルアクリレート)67.5%混合物 *2):アクリルレジンポリマー(三菱レーヨン社製、分子量160,000) *3):エチルセルロース(Hercules Inc.社製) *4):単官能アクリル系モノマーA(共栄社製、ライトアクリレートECA) *5):3官能アクリル系モノマー(東亞合成社製、アロニックスM-350) *6):2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノアミノプロパン-1-オン(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製、イルガキュア-907) *7):t-ブチルバーオキシオクトエート(化薬アクゾ社製、カヤエステル0-50) *8):1,1'-アゾビス(1-アセトキシ-1-フェニルエタン)(大塚化学社製、OTAZO-15) *9):ビック・ケミー社製、Disperbyk-110 *10):カルピトールアセテート						

上記表1及び表2に示される結果から、本発明の感光性熱硬化性ガラスペースト組成物を用いることにより、溝部への埋め込み性が良好で、焼成時におけるパターンの剥がれやクラック、気泡発生を生じることがなく、緻密な焼成物パターンを形成できることがわかる。

【0057】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明の感光性熱硬化性ペースト組成物は、無溶剤若しくは少ない溶剤含有量でも良好なペーストを形成できると共に、凹部への充填性が良好で、かつ硬化性に優れ、また、焼成時におけるパターンの剥がれやクラック、気泡発生を生じることがなく、パターン形成性に優れている。

また、前記バインダーポリマー(B)を前記エチレン性不飽和結合含有化合物(C)の少なくとも1種に溶解させたものを用い、さらに、前記エチレン性不飽和結合含有化合物(

10

20

30

40

50

C)として液状单官能エチレン性不飽和結合含有化合物と多官能エチレン性不飽和結合含有化合物とを組み合わせて用いることにより、凹部へのペースト充填性や光硬化後の転写性等をより一層向上できる。

その結果、本発明の感光性熱硬化性ペースト組成物は、所定パターンに形成した溝(凹)部を利用して無機質焼成パターンを成形する工法に好適に用いることができ、PDP、FED、LCD、蛍光表示装置、混成集積回路等における構造支持体パターン、電極(導体回路)パターン、誘電体(抵抗体)パターン、ブラックマトリックスパターン等の形成に有利に適用できる。】

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の感光感熱硬化性ガラスペースト組成物を用いてPDP構造支持体を形成する方法を示す概略工程説明図である。 10

【図2】本発明の感光感熱硬化性ペースト組成物を用いて導体回路パターン(又はブラックマトリックスパターン)を形成する方法を示す概略工程説明図である。

【符号の説明】

- 1 雌型
- 2 型基板
- 3 樹脂被膜層
- 4 パターン溝
- 5 無機質被膜

10 0 ガラスペースト組成物

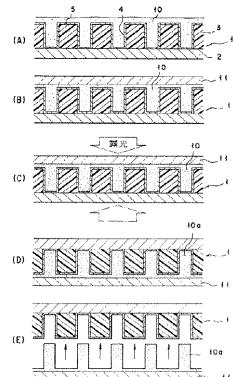
10 0 導電性ペースト組成物(又はブラックマトリックス用ペースト組成物)

10 a 硬化ガラスペースト組成物(構造支持体)

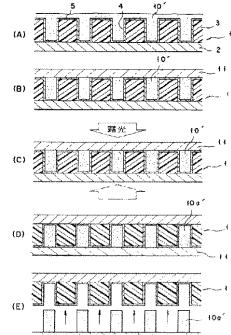
10 a 硬化ペースト組成物(導体回路パターン又はブラックマトリックスパターン)

11 透明基板

【図1】



【図2】



10

20

フロントページの続き

F ターム(参考) 4J011 AC04 PA03 PA07 PA15 PA64 PA65 PA67 PA69 PA85 PA89
PB06 PB22 PB39 PC02 QA03 QA13 QA14 QA22 QA23 QA24
QA34 QA37 QA42 SA02 SA14 SA15 SA16 SA17 SA20 SA22
SA32 SA34 SA63 SA64 SA76 SA78 SA84 UA01 VA01 WA01
WA10 XA02
5C027 AA01 AA09
5C040 GC18 GC19 GF18 GF19 JA19 JA20 KA15 KA16 KB03 MA23
5G303 BA07 CA01 CA02 CA09