

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4303110号  
(P4303110)

(45) 発行日 平成21年7月29日(2009.7.29)

(24) 登録日 平成21年5月1日(2009.5.1)

(51) Int.Cl.

F I

G O 3 F 7/004 (2006.01)

G O 3 F 7/004 5 O 1

G O 3 F 7/038 (2006.01)

G O 3 F 7/038 5 O 1

G O 3 F 7/004 5 1 2

請求項の数 6 (全 19 頁)

(21) 出願番号 特願2003-536820 (P2003-536820)  
 (86) (22) 出願日 平成14年10月7日(2002.10.7)  
 (65) 公表番号 特表2005-506569 (P2005-506569A)  
 (43) 公表日 平成17年3月3日(2005.3.3)  
 (86) 国際出願番号 PCT/US2002/031984  
 (87) 国際公開番号 W02003/034150  
 (87) 国際公開日 平成15年4月24日(2003.4.24)  
 審査請求日 平成17年7月6日(2005.7.6)  
 (31) 優先権主張番号 60/328,733  
 (32) 優先日 平成13年10月12日(2001.10.12)  
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(73) 特許権者 390023674  
 イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・  
 アンド・カンパニー  
 E. I. DU PONT DE NEMO  
 URS AND COMPANY  
 アメリカ合衆国、デラウェア州、ウイلم  
 ントン、マーケット・ストリート 100  
 7  
 (74) 代理人 100077481  
 弁理士 谷 義一  
 (74) 代理人 100088915  
 弁理士 阿部 和夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フォトスピード促進剤を含有する水性現像可能な光画像形成性厚膜組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

光画像形成性組成物であって、

(I) 無機材料の微粉碎粒子であり、

(a) 導電性粒子、抵抗性粒子、および誘電性粒子から選択される機能相粒子と、

(b) ガラス転移温度が325～600 の範囲にあり、表面積の重量に対する比が10 m<sup>2</sup>/g 以下であり、粒子の少なくとも85重量%が0.1～10 μmの粒径を有する無機バインダーと、

を含む微粉碎粒子が、

(II) 有機媒体であり、

(c) コポリマー、インターポリマー、またはそれらの混合物である水性現像可能な光架橋性ポリマーであり、各コポリマーまたはインターポリマーは、(1) C<sub>1</sub>～10 アルキルメタクリレート、C<sub>1</sub>～10 アルキルアクリレート、スチレン、置換スチレン、またはそれらの組み合わせを含む非酸性モノマーと、(2) エチレン系不飽和カルボン酸含有部分を含む酸性モノマーとを含み、前記カルボン酸含有部分の2～20%が、第1および第2の官能性単位を有する反応性分子と反応し、前記第1の官能性単位はビニル基またはメタクリレート基であり、前記第2の官能性単位は、前記カルボン酸部分と反応することによって化学結合を形成して、全ポリマー重量の少なくとも10重量%の酸含有率を有し、ガラス転移温度が50～150 の範囲にあり、重量平均分子量が2,000～250,000 の範囲にある前記コポリマー、インターポリマー、または混合物を形成する

10

20

ことができる水性現像可能な光架橋性ポリマーと、

(d) 光開始系と、

(e) フォトスピード促進剤(photospeed enhancer)であり、前記促進剤は、ステアリン酸およびパルミチン酸；ステアリン酸の塩およびパルミチン酸の塩；ステアリン酸およびパルミチン酸の塩；ステアリン酸の塩およびパルミチン酸から選択される30/70~70/30の範囲の比率の混合物を含むフォトスピード促進剤と、

(f) 有機溶媒と、

を含む有機媒体中に分散したものを含むことを特徴とする光画像形成性組成物。

【請求項2】

請求項1に記載の組成物が乾燥されて揮発性溶媒が除去されていることを特徴とする、キャスト層を含むシート。

10

【請求項3】

請求項1に記載の組成物が加熱されて、前記有機媒体が実質的に除去され、前記無機材料が実質的に焼結されることを特徴とする、キャスト層を含む物品の製造方法。

【請求項4】

光画像形成性組成物であって、

(I) 無機材料の微粉碎粒子であり、

(a) 導電性粒子、抵抗性粒子、および誘電性粒子から選択される機能相粒子と、

(b) ガラス転移温度が325~600の範囲にあり、表面積の重量に対する比が $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であり、粒子の少なくとも85重量%が $0.1\sim10\text{ }\mu\text{m}$ の粒径を有する無機バインダーと、

20

を含む微粉碎粒子が、

(II) 有機媒体であり、

(c) コポリマー、インターポリマー、またはそれらの混合物である有機ポリマーバインダーであり、各コポリマーまたはインターポリマーは、(1)  $\text{C}_{1\sim10}$  アルキルメタクリレート、 $\text{C}_{1\sim10}$  アルキルアクリレート、スチレン、置換スチレン、またはそれらの組み合わせを含む非酸性モノマーと、(2) エチレン系不飽和カルボン酸含有部分を含む酸性モノマーとを含み、前記コポリマー、インターポリマー、または混合物は、全ポリマー重量の少なくとも10重量%の酸含有率を有し、ガラス転移温度が50~150の範囲にあり、重量平均分子量が2,000~250,000の範囲にある有機ポリマーバインダーと、

30

(d) 光硬化性モノマーと、

(e) 光開始系と、

(f) フォトスピード促進剤であり、前記促進剤は、ステアリン酸およびパルミチン酸；ステアリン酸の塩およびパルミチン酸の塩；ステアリン酸およびパルミチン酸の塩；ステアリン酸の塩およびパルミチン酸から選択される30/70~70/30の範囲の比率の混合物を含むフォトスピード促進剤と、

(g) 有機溶媒と、

を含む有機媒体中に分散したものを含むことを特徴とする光画像形成性組成物。

【請求項5】

請求項4に記載の組成物が乾燥されて揮発性溶媒が除去されていることを特徴とする、キャスト層を含むシート。

40

【請求項6】

請求項4に記載の組成物が加熱されて、前記有機媒体が実質的に除去され、前記無機材料が実質的に焼結されることを特徴とする、キャスト層を含む物品の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、フォトパターニング法で使用するための光画像形成性厚膜組成物に関し、より詳細には、フォトスピード促進剤(photospeed enhancer)を使用する組成物に関する。

50

## 【背景技術】

## 【0002】

より小型でより安価な電子デバイスが製造され、性能のためにより高い解像度が得られることが当業界における傾向であるため、このようなデバイスを製造するために新規な光画像形成性材料の開発が必要となっている。従来のスクリーン印刷法と比較すると、フォトリソパターニング技術は、均一でより微細な線および空間解像度が得られる。本願特許出願人のフォーデル(FODEL)印刷システムなどのフォトリソパターニング法は、米国特許公報(特許文献1)、米国特許公報(特許文献2)、および米国特許公報(特許文献3)に見られるような光画像形成性有機媒体を使用しており、この方法によると、最初に基板は光画像形成性厚膜組成物によって完全に覆われ(印刷、吹き付け、コーティング、または積層が行われ)、そして乾燥される。回路パターンの画像は、回路パターンを有するフォトリソマスクを通して光画像形成性厚膜組成物に化学線を露光することによって形成される。露光した基板は次に現像される。回路パターンの未露光部分は洗い流され、光画像形成された厚膜組成物が基板上に残留し、続いてこれが焼成されて、残留する有機材料は除去され、無機材料は焼結される。このようなフォトリソパターニング法では、基板の平滑さ、無機粒子の粒径分布、露光、および現像の変量に依存するが、約30μmの線解像度が得られる。

10

## 【0003】

【特許文献1】米国特許第4,912,019号明細書

【特許文献2】米国特許第4,925,771号明細書

20

【特許文献3】米国特許第5,049,480号明細書

【特許文献4】米国特許第3,583,931号明細書

【特許文献5】米国特許第3,380,831号明細書

【特許文献6】米国特許第2,927,022号明細書

【特許文献7】米国特許第2,760,863号明細書

【特許文献8】米国特許第2,850,445号明細書

【特許文献9】米国特許第2,875,047号明細書

【特許文献10】米国特許第3,097,096号明細書

【特許文献11】米国特許第3,074,974号明細書

【特許文献12】米国特許第3,097,097号明細書

30

【特許文献13】米国特許第3,145,104号明細書

【特許文献14】米国特許第3,427,161号明細書

【特許文献15】米国特許第3,479,185号明細書

【特許文献16】米国特許第3,549,367号明細書

【特許文献17】米国特許第4,162,162号明細書

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0004】

このようなシステムの上記のような進歩にもかかわらず、製造業者らは、改善されたフォトスピードと、より微細な線および空間解像度を有する組成物を絶えず探し求めている。このような材料は、回路パターンの線および空間の高解像度を損なうことなく製造プロセスの速度を増加させる。本発明はそのような組成物に関する。

40

## 【課題を解決するための手段】

## 【0005】

本発明は、光画像形成性組成物であって、機能相粒子と、ガラス転移温度が325~600の範囲にあり、表面積の重量に対する比が10m<sup>2</sup>/g以下であり、粒子の少なくとも85重量%が0.1~10μmの粒径を有する無機バインダーの微粉碎粒子と、コポリマー、インターポリマー、またはそれらの混合物である水性現像可能な光架橋性ポリマーであり、各コポリマーまたはインターポリマーは、(1)C<sub>1-10</sub>アルキルメタクリレート、C<sub>1-10</sub>アルキルアクリレート、スチレン、置換スチレン、またはそれらの組

50

み合わせを含む非酸性モノマーと、(2)エチレン系不飽和カルボン酸含有部分を含む酸性モノマーとを含み、前記カルボン酸含有部分の2～20%が、第1および第2の官能性単位を有する反応性分子と反応し、前記第1の官能性単位はビニル基またはメタクリレート基であり、前記第2の官能性単位は、前記カルボン酸部分と反応することによって化学結合を形成して、全ポリマー重量の少なくとも10重量%の酸含有率を有し、ガラス転移温度が50～150の範囲にあり、重量平均分子量が2,000～250,000の範囲にある前記コポリマー、インターポリマー、または混合物を形成することができる水性現像可能な光架橋性ポリマーと、光開始系と、フォトスピード促進剤であり、前記促進剤は、ステアリン酸およびパルミチン酸；ステアリン酸の塩およびパルミチン酸の塩；ステアリン酸およびパルミチン酸の塩；ステアリン酸の塩およびパルミチン酸から選択される30/70～70/30の範囲の比率の混合物を含むフォトスピード促進剤と、を含む光画像形成性組成物に関する。

10

#### 【0006】

さらに本発明は、光画像形成性組成物であって、機能相粒子と、ガラス転移温度が325～600の範囲にあり、表面積の重量に対する比が $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であり、粒子の少なくとも85重量%が0.1～10 $\mu\text{m}$ の粒径を有する無機バインダーの微粉碎粒子と、コポリマー、インターポリマー、またはそれらの混合物である有機ポリマーバインダーであり、各コポリマーまたはインターポリマーは、(1) $\text{C}_{1-10}$ アルキルメタクリレート、 $\text{C}_{1-10}$ アルキルアクリレート、スチレン、置換スチレン、またはそれらの組み合わせを含む非酸性モノマーと、(2)エチレン系不飽和カルボン酸含有部分を含む酸性モノマーとを含み、前記コポリマー、インターポリマー、または混合物は、全ポリマー重量の少なくとも10重量%の酸含有率を有し、ガラス転移温度が50～150の範囲にあり、重量平均分子量が2,000～250,000の範囲にある有機ポリマーバインダーと、光硬化性モノマーと、光開始系と、光硬化性モノマーと、光開始系と、フォトスピード促進剤であり、前記促進剤は、ステアリン酸およびパルミチン酸；ステアリン酸の塩およびパルミチン酸の塩；ステアリン酸およびパルミチン酸の塩；ステアリン酸の塩およびパルミチン酸から選択される30/70～70/30の混合物を含むフォトスピード促進剤と、を含む光画像形成性組成物に関する。

20

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0007】

本発明の感光性厚膜組成物は、組成物に伝導特性、抵抗特性、または誘電特性を付与する機能相粒子を有する。感光性組成物の他の成分とともに有機媒体は、それ自体が感光性である場合も感光性でない場合もあるポリマーを含む。本発明の組成物の成分について以下に説明する。

30

#### 【0008】

(I. 無機材料)

(A. 機能相)

導体の用途では、機能相は電気的機能性の伝導性粉末を含む。所与の厚膜組成物中の電気的機能性粉末は、1種類の粉末、粉末の混合物、数種類の元素の合金または化合物を含んでよい。そのような粉末の例としては、金、銀、銅、ニッケル、アルミニウム、白金、パラジウム、モリブデン、タングステン、タantal、スズ、インジウム、ランタン、ガドリニウム、ホウ素、ルテニウム、コバルト、チタン、イットリウム、ユウロピウム、ガリウム、硫黄、亜鉛、ケイ素、マグネシウム、バリウム、セリウム、ストロンチウム、鉛、アンチモン、伝導性炭素、およびそれらの組み合わせ、ならびに厚膜組成物の技術分野で一般的なその他の粉末が挙げられる。

40

#### 【0009】

抵抗体組成物においては、一般的に機能相は伝導性酸化物である。抵抗体組成物中の機能層の例はPd/Agおよび $\text{RuO}_2$ である。その他の例としては、ルテニウムパイロクロア酸化物が挙げられ、これは $\text{Ru}^{+4}$ 、 $\text{Ir}^{+4}$ 、またはこれらの混合物(M")の多成分混合物であり、この化合物は次の一般式：

50

$(M_x Bi_{2-x})(M'_y M''_{2-y})O_{7-z}$   
で表され、式中、

Mは、イットリウム、タリウム、インジウム、カドミウム、鉛、銅、および希土類金属からなる群より選択され、

M'は、白金、チタン、クロム、ロジウム、およびアンチモンからなる群より選択され、

M''は、ルテニウム、イリジウム、またはそれらの混合物であり、

xは0～2を意味し、ただし一価の銅である場合はx＝1であり、

yは0～0.5を意味し、ただしM'がロジウム、または白金、チタン、クロム、ロジウム、およびアンチモンの2種類以上である場合は、yは0～1を表し、

zは0～1を意味し、ただしMが二価の鉛またはカドミウムである場合、zは少なくとも約x/2に等しい。

#### 【0010】

これらのルテニウムパイロクロア酸化物は、米国特許公報（特許文献4）に詳細に記載されている。好ましいルテニウムパイロクロア酸化物はルテニウム酸ビスマス（ $Bi_2Ru_2O_7$ ）およびルテニウム酸鉛（ $Pb_2Ru_2O_6$ ）である。

#### 【0011】

誘電性組成物においては、一般的に機能相はガラスまたはセラミックである。誘電性厚膜組成物は、電荷を分離し、電荷を貯蔵しうる非伝導性組成物または絶縁性組成物である。したがって、典型的には本発明の厚膜誘電性組成物は、セラミック粉末、酸化物および非酸化物のフリット、結晶化開始剤または防止剤、界面活性剤、着色剤、有機媒体、およびこのような厚膜誘電性組成物の技術分野で一般的な他の成分を含む。セラミック固体の例としては、アルミナ、チタン酸塩、ジルコン酸塩、およびスズ酸塩、 $BaTiO_3$ 、 $CaTiO_3$ 、 $SrTiO_3$ 、 $PbTiO_3$ 、 $CaZrO_3$ 、 $BaZrO_3$ 、 $CaSnO_3$ 、 $BaSnO_3$ 、および $Al_2O_3$ 、ガラス、およびガラス-セラミックが挙げられる。このような材料の前駆物質、すなわち焼成することによって誘電性固体およびそれらの混合物の変化する固体材料も使用することもできる。

#### 【0012】

(B. 無機バインダー)

本明細書で前述した電気的機能性粉末は、有機媒体中に十分に分散され、さらに無機バインダーも混入され、さらに任意選択で金属酸化物、セラミックス、および他の粉末または固体などのフィラーも混入される。組成物中の無機バインダーの機能は、焼成後に粒子を互いに結合させ、粒子を基板とも結合させることである。無機バインダーの例としては、ガラスバインダー（フリット）、金属酸化物、およびセラミックスが挙げられる。本発明の組成物に有用なガラスバインダーは、当技術分野で従来使用されているものである。一部の例としては、ホウケイ酸ガラスおよびアルミノケイ酸ガラスが挙げられる。さらに別の例としては、 $B_2O_3$ 、 $SiO_2$ 、 $Al_2O_3$ 、 $CdO$ 、 $CaO$ 、 $BaO$ 、 $ZnO$ 、 $SiO_2$ 、 $Na_2O$ 、 $Li_2O$ 、 $PbO$ 、および $ZrO$ などの酸化物の組み合わせが挙げられ、これらは独立して使用される場合もあるし、ガラスバインダーを形成するために組み合わせられて使用される場合もある。厚膜組成物に有用な典型的な金属酸化物は当技術分野で従来使用されており、たとえば $ZnO$ 、 $MgO$ 、 $CoO$ 、 $NiO$ 、 $FeO$ 、 $MnO$ 、およびこれらの混合物であってよい。

#### 【0013】

最も好ましく使用されるガラスフリットは、ホウケイ酸塩フリットであり、たとえばホウケイ酸鉛フリット、ビスマス、カドミウム、バリウム、カルシウム、またはその他のアルカリ土類のホウケイ酸塩フリットである。このようなガラスフリットの製造はよく知られており、たとえば、酸化物の形態であるガラスの成分を互いに熔融させ、このように熔融させた組成物を水に投入してフリットが形成される。当然ながらこれらのバッチ成分は、通常のフリット製造条件下で所望の酸化物が得られるあらゆる化合物であってよい。たとえば、三酸化二ホウ素はホウ酸から得られ、二酸化ケイ素はフリントから生成され、酸

10

20

30

40

50

化バリウムは炭酸バリウムから生成される、などである。フリットの粒径を減少させ、実質的に均一な粒径のフリットを得るために、ガラスは好ましくは水を加えてボールミルで粉碎される。次に、水中で沈降させて、微粒子および微粒子を含む上澄み液が除去される。他の分級方法も同様に使用してよい。

#### 【 0 0 1 4 】

ガラスは、所望の成分を所望の比率で混合し、その混合物を加熱して熔融物を得ることによる従来のガラス製造技術によって製造される。当技術分野で公知であるが、加熱は、熔融物が全体的に液体となり均一となるピーク温度および時間で実施される。ガラス転移温度は 3 2 5 ~ 6 0 0 の範囲にある。

#### 【 0 0 1 5 】

好ましくは、無機バインダー粒子の少なくとも 8 5 % は、0 . 1 ~ 1 0  $\mu$  m の範囲内となる。この理由は、より小さい粒子はより大きな表面積を有し、有機材料を吸着する傾向にあり、そのためきれいな分解が妨害されるからである。一方、より大きな粒径では焼成特性がより低下する傾向にある。好ましくは無機バインダーの全固形分に対する比率は 0 . 1 ~ 2 の範囲にあり、より好ましくは 0 . 1 ~ 0 . 7 5 の範囲にあり、この範囲内のすべての範囲が含まれる。

#### 【 0 0 1 6 】

##### ( I I . 有機媒体 )

本発明の有機媒体の主要な目的は、セラミックまたはその他の基板に容易に適用できる形態で、組成物の微粉碎した固形分を分散させるビヒクルとして機能させることである。したがって、第 1 に有機媒体は、十分な安定性で固形分を分散可能な媒体であることが必要である。第 2 に、有機媒体のレオロジー特性は、良好な適用特性を分散体に付与するようなレオロジー特性である必要がある。媒体の主成分について以下に示す。

#### 【 0 0 1 7 】

##### ( A . ポリマー )

ポリマーバインダーは、本発明の組成物にとって重要である。本発明のポリマーバインダーは、水性現像性を有し、高い解像度が得られる。これらの要求は、以下のバインダーを選択することによって満たされることが分かった。本発明の種々の実施態様で使用される、2 種類の一般的なポリマーバインダーの説明が存在する。これらは市販のポリマーである。これらのバインダーは、独立して使用される場合もあるし、配合物中で併用される場合もある。第 1 は、( 1 )  $C_{1 \sim 10}$  アルキルメタクリレート、 $C_{1 \sim 10}$  アルキルアクリレートを含む非酸性モノマー)  $C_{1 \sim 10}$  アルキルメタクリレート、 $C_{1 \sim 10}$  アルキルアクリレート、スチレン、置換スチレン、またはそれらの組み合わせを含む非酸性モノマーと、( 2 ) エチレン系不飽和カルボン酸含有部分を含む酸性モノマーとから生成されるコポリマー、インターポリマー、またはそれらの混合物から製造されるバインダーであり、このコポリマー、インターポリマー、またはそれらの混合物は、酸含有率が全ポリマー重量の少なくとも 1 0 重量% であり、平均のガラス転移温度 (  $T_g$  ) が 5 0 ~ 1 5 0 であり、重量平均分子量は 2 , 0 0 0 ~ 2 5 0 , 0 0 0 の範囲にあり、この範囲内のすべての範囲が含まれる。

#### 【 0 0 1 8 】

第 2 は、光架橋性ポリマーバインダーである。これらのバインダーは、コポリマー、インターポリマー、またはそれらの混合物から製造され、各コポリマーまたはインターポリマーは、( 1 )  $C_{1 \sim 10}$  アルキルメタクリレート、 $C_{1 \sim 10}$  アルキルアクリレート、スチレン、置換スチレン、またはそれらの組み合わせを含む非酸性モノマーと、( 2 ) エチレン系不飽和カルボン酸含有部分を含む酸性モノマーとを含み、カルボン酸含有部分の 2 ~ 2 0 % は、第 1 および第 2 の官能性単位を有する反応性分子と反応し、第 1 の官能性単位はビニル基またはメタクリレート基であり、第 2 の官能性単位は、カルボン酸部分と反応して化学結合を形成することができる。ビニル基またはメタクリレート基の例としては、メタクリレート基およびアクリレート基が挙げられるが、これらに限定されるものではない。第 2 の官能性単位の例としては、エポキシド、アルコール、およびアミンが

10

20

30

40

50

挙げられるが、これらに限定されるものではない。結果として得られるコポリマー、インターポリマー、またはそれらの混合物は、酸含有率が全ポリマー重量の少なくとも10重量%であり、ガラス転移温度は50～150の範囲にあり、重量平均分子量は2,000～250,000の範囲にあり、この範囲内のすべての範囲が含まれる。

#### 【0019】

組成物中に酸性モノマー成分が存在することは、本発明の技術において重要である。酸性官能基があることによって、0.4～2.0%の炭酸ナトリウム水溶液などの塩基水溶液中で現像可能となる。酸性モノマーが10%未満の濃度で存在する場合は、組成物は塩基水溶液では完全には洗い流されない。酸性モノマーが30%を超える濃度で存在すると、組成物は、現像条件下での抵抗性が減少し、画像部分で部分的な現像が起こる。適切な酸性モノマーとしては、エチレン系不飽和モノカルボン酸、たとえばアクリル酸、メタクリル酸、またはクロトン酸など、およびエチレン系不飽和ジカルボン酸、たとえばフマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、ビニルコハク酸、およびマレイン酸など、ならびにそれらのヘミエステル、ならびに場合によってはそれらの無水物、ならびにそれらの混合物が挙げられる。低酸素雰囲気によりきれいに燃焼するという理由で、メタクリル系ポリマーがアクリル系ポリマーよりも好ましい。

10

#### 【0020】

非酸性モノマーが前述のアルキルアクリレートまたはアルキルメタクリレートである場合は、これらの非酸性モノマーはポリマーバインダーの少なくとも50重量%、好ましくは70～75重量%を構成することが好ましい。非酸性モノマーがスチレンまたは置換スチレンである場合は、これらの非酸性モノマーがポリマーバインダーが50重量%を構成し、残りの50重量%は無水マレイン酸のヘミエステルなどの酸無水物が構成すると好ましい。好ましい置換スチレンは - メチルスチレンである。

20

#### 【0021】

好ましいわけではないが、本発明のポリマーバインダーの非酸性部分は、約50重量%までの他の非酸性モノマーを、本発明のポリマーのアルキルアクリレート部分、アルキルメタクリレート部分、スチレン部分、または置換スチレン部分の代わりとして含むことができる。例としては、アクリロニトリル、酢酸ビニル、アクリルアミドが挙げられる。しかし、これらは完全に焼失させることがより困難であるので、全ポリマーバインダー中に約25重量%未満でこのようなモノマーが使用されることが好ましい。バインダーとしての1種類のコポリマーまたはコポリマーの組み合わせの使用は、前述の種々の基準をこれらのそれぞれが満たしている限りは認められる。上記のコポリマー以外に、少量の他のポリマーバインダーを加えることもできる。一部の例としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブチレン、ポリイソブチレン、およびエチレン - プロピレンコポリマーなどのポリオレフィン、ポリビニルアルコールポリマー(PVA)、ポリビニルピロリドンポリマー(PVP)、ビニルアルコールとビニルピロリドンのコポリマーが挙げられ、さらにはポリエチレンオキシドなどの低級アルキレンオキシドポリマーであるポリエーテルも挙げることができる。

30

#### 【0022】

前述の第2のポリマーバインダーにおいては、酸性モノマーによって、反応性分子を有するポリマーが得られて、光架橋性官能性単位などの官能性単位が導入される。これは、2～20%のカルボン酸含有部分を使用して、ビニル基を含有する反応性分子と反応させることによって実現され、以下に概略的に説明される。これに示されるように、最終的なポリマーは3つの繰り返し単位を有する。これらのポリマーは当業者には公知である。

40

#### 【0023】

10



30

40

50



われる。重合反応が実質的に完了した後に、生成した酸性ポリマー溶液を室温まで冷却させる。第1の種類のポリマーバインダー（感光性を有さないポリマーバインダー）を得るために、この方法はこの段階で終了する。試料を採取し、ポリマーの粘度、分子量、および酸当量を測定する。

#### 【0026】

光架橋性ポリマーバインダーを得るためには、反応性分子と、フリーラジカル重合防止剤と、触媒触媒とを、前述の冷却したポリマー溶液に加える。この溶液を、反応が完了するまで攪拌する。任意選択で、反応を加速するために溶液を加熱してもよい。反応が完了し、反応性分子がポリマー主鎖に化学的に結合した後で、ポリマー溶液を室温まで冷却し、試料を採取し、ポリマーの粘度、分子量、および酸当量を測定する。

10

#### 【0027】

さらに、本発明のポリマーバインダーの重量平均分子量は2,000~250,000の範囲にあり、この範囲内のすべての範囲が含まれる。ポリマーバインダーの分子量は用途に依存する。10,000未満の分子量がペースト組成物に一般に有用であり、10,000を超える粘度はテープまたはシートに一般に有用である。分子量が10,000未満のポリマーは一般にフィルム形成性がより低い。これらを、テープ配合物に使用してもよいが、テープまたはフィルムを形成するためには他の相溶性高分子量ポリマーと混合することが一般には必要となる。

#### 【0028】

上記組成物をコーティングして乾燥フィルムを形成する場合、好ましくはポリマーバインダーのT<sub>g</sub>（ガラス転移温度）は50~150の範囲にあり、より好ましくは50~100の範囲にある。このポリマーは組成物中に全組成物を基準にして5~70重量%の範囲で見られ、この範囲内のすべての範囲が含まれる。

20

#### 【0029】

（B．光硬化性モノマー）

従来の光硬化性メタクリレートモノマーを本発明に使用してよい。用途に依存するが、光架橋性ポリマーを使用する場合には、本発明の組成物中にモノマーが含まれることは必ずしも必要とは限らない。モノマー成分は、乾燥光重合性層の全重量を基準にして1~20重量%の範囲の量で存在する。このような好ましいモノマーとしては、*t*-ブチルアクリレートおよびメタクリレート、1,5-ペンタンジオールジアクリレートおよびジメタクリレート、N,N-ジエチルアミノエチルアクリレートおよびメタクリレート、エチレングリコールジアクリレートおよびジメタクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレートおよびジメタクリレート、ジエチレングリコールジアクリレートおよびジメタクリレート、ヘキサメチレングリコールジアクリレートおよびジメタクリレート、1,3-プロパンジオールジアクリレートおよびジメタクリレート、デカメチレングリコールジアクリレートおよびジメタクリレート、1,4-シクロヘキサジオールジアクリレートおよびジメタクリレート、2,2-ジメチロールプロパンジアクリレートおよびジメタクリレート、グリセロールジアクリレートおよびジメタクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレートおよびジメタクリレート、グリセロールトリアクリレートおよびトリメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレートおよびトリメタクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレートおよびトリメタクリレート、ポリオキシエチル化トリメチロールプロパントリアクリレートおよびトリメタクリレート、および米国特許公報（特許文献5）に記載されるような同様の化合物、2,2-ジ（*p*-ヒドロキシフェニル）-プロパンジアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレートおよびテトラメタクリレート、2,2-ジ-（*p*-ヒドロキシフェニル）-プロパンジメタクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、ポリオキシエチル-2,2-ジ-（*p*-ヒドロキシフェニル）プロパンジメタクリレート、ビスフェノールAのジ-（3-メタクリロキシ-2-ヒドロキシプロピル）エーテル、ビスフェノールAのジ-（2-メタクリロキシエチル）エーテル、ビスフェノールAのジ-（3-アクリロキシ-2-ヒドロキシプロピル）エーテル、ビスフェノールAのジ-（2-アクリロキシエチル）エーテル、1,4-

30

40

50

ブタンジオールのジ - ( 3 - メタクリロキシ - 2 - ヒドロキシプロピル ) エーテル、トリエチレングリコールジメタクリレート、ポリオキシプロピルトリメチロールプロパントリアクリレート、ブチレングリコールジアクリレートおよびジメタクリレート、 1 , 2 , 4 - ブタントリオールトリアクリレートおよびトリメタクリレート、 2 , 2 , 4 - トリメチル - 1 , 3 - ペンタンジオールジアクリレートおよびジメタクリレート、 1 - フェニルエチレン - 1 , 2 - ジメタクリレート、ジアリルフマレート、スチレン、 1 , 4 - ベンゼンジオールジメタクリレート、 1 , 4 - ジイソプロペニルベンゼン、および 1 , 3 , 5 - トリイソプロペニルベンゼンが挙げられる。また、有用なものとしては、重量平均分子量が少なくとも 300 であるエチレン系不飽和化合物、たとえば、2 ~ 15 個の炭素原子を有するアルキレングリコールから調製されるアルキレンまたはポリアルキレングリコールジアクリレート、あるいは 1 ~ 10 個のエーテル結合を有するポリアルキレンエーテルグリコール、および米国特許公報 ( 特許文献 6 ) に開示される化合物、たとえば特に末端結合として存在する場合の複数のフリーラジカル重合性エチレン系結合を有する化合物も挙げられる。特に好ましいモノマーは、ポリオキシエチル化トリメチロールプロパントリアクリレート、エチル化ペンタエリスリトールトリアクリレート、ジペンタエリスリトールモノヒドロキシペンタアクリレート、および 1 , 10 - デカンジオールジメタクリレートである。

#### 【 0030 】

##### ( C . 光開始系 )

好適な光開始系は、周囲温度で化学光に曝露することによってフリーラジカルを発生する光開始系である。これらの光開始系としては、共役炭素環構造中に 2 つの環内炭素原子を有する化合物である置換または未置換の多核キノンが挙げられ、たとえば、2 - ベンジル - 2 - ( ジメチルアミノ ) - 1 - ( 4 - モルホリノフェニル ) - 1 - ブタノン、2 , 2 - ジメトキシ - 2 - フェニルアセトフェノン、9 , 10 - アントラキノン、2 - メチルアントラキノン、2 - エチルアントラキノン、2 - tert - ブチルアントラキノン、オクタメチルアントラキノン、1 , 4 - ナフトキノ、9 , 10 - フェナントレンキノ、ベンズ ( a ) アントラセン - 7 , 12 - ジオン、2 , 3 - ナфтаセン - 5 , 12 - ジオン、2 - メチル - 1 , 4 - ナフトキノ、1 , 4 - ジメチル - アントラキノン、2 , 3 - ジメチルアントラキノン、2 - フェニルアントラキノン、2 , 3 - ジフェニルアントラキノン、レテンキノ、7 , 8 , 9 , 10 - テトラヒドロナфтаセン - 5 , 12 - ジオン、および 1 , 2 , 3 , 4 - テトラヒドロベンズ ( a ) アントラセン - 7 , 12 - ジオンが挙げられる。一部は 85 程度の温度で熱的に活性化しうるが有用であるその他の光開始剤は、米国特許公報 ( 特許文献 7 ) に記載されており、たとえばビシナルケタールドニルアルコール、たとえばベンゾイン、ピバロインなど、アシロインエーテル、たとえばベンゾインメチルエーテルおよびエチルエーテルなど、 - 炭化水素置換芳香族アシロイン、たとえば - メチルベンゾイン、 - アリルベンゾイン、および - フェニルベンゾインなど、チオキサントンおよび / またはチオキサントン誘導体、ならびに適切な水素供与体が挙げられる。米国特許公報 ( 特許文献 8 ) 、米国特許公報 ( 特許文献 9 ) 、米国特許公報 ( 特許文献 10 ) 、米国特許公報 ( 特許文献 11 ) 、米国特許公報 ( 特許文献 12 ) 、および米国特許公報 ( 特許文献 13 ) に開示される光還元性染料および還元剤、ならびにフェナジン、オキサジン、およびキノンに分類される染料、ミヒラーケトン、ベンゾフェノン、米国特許公報 ( 特許文献 14 ) 米国特許公報 ( 特許文献 15 ) 、および米国特許公報 ( 特許文献 16 ) に記載されるロイコ染料などの水素供与体との 2 , 4 , 5 - トリフェニルイミダゾリル二量体およびそれらの混合物を開始剤として使用することができる。また、光開始剤および光抑制剤と併用すると有用なものは米国特許公報 ( 特許文献 17 ) に開示される増感剤である。光開始剤または光抑制剤系は、乾燥した光重合性層の全重量を基準にして 0 . 05 ~ 10 重量 % で存在する。

#### 【 0031 】

##### ( D . 有機溶媒 )

有機媒体の溶媒成分は、複数種類の溶媒の混合物であってもよく、本発明のポリマーお

よびその他の有機成分をその溶媒中に含む完全な溶液が得られるように選択される。溶媒は、組成物の他の成分に対して不活性（非反応性）であるべきである。スクリーン印刷可能で光画像形成性のペーストの場合、大気圧で比較的少ない量の熱を加えることによって分散体から溶媒を蒸発させることができるように、溶媒は十分に高い揮発性を有するべきであるが、印刷工程中に通常の室温でスクリーン上でペーストが急速に乾燥するほど溶媒が揮発性となるべきではない。ペースト組成物に使用すると好ましい溶媒は、大気圧における沸点が300 未満、好ましくは250 未満となるべきである。このような溶媒としては、脂肪族アルコール、そのようなアルコールのエステル、たとえば酢酸エステルおよびプロピオン酸エステルなど、テルペン類、たとえばパイン油および - または - テルピネオール、あるいはそれらの混合物など、エチレングリコールおよびそのエステル、たとえばエチレングリコールモノブチルエーテルおよびブチルセロソルブアセテートなど、カルピトールエステル、たとえばブチルカルピトール、ブチルカルピトールアセテート、およびカルピトールアセテートなど、ならびにその他の適切な溶媒、たとえばテキサノール（TEXANOL）（登録商標）（2, 2, 4 - トリメチル - 1, 3 - ペンタンジオールモノイソブチレート）などが挙げられる。キャストイングテープの場合は、溶媒は、スクリーン印刷可能なペーストに使用される溶媒よりも低い沸点を有する。そのような溶媒としては、酢酸エチル、メタノール、イソプロパノール、アセトン、キシレン、エタノール、メチルエチルケトン、およびトルエンが挙げられる。

#### 【0032】

##### （E. その他の添加剤）

一般的には、さらにフィルムの柔軟性が必要であれば、本発明の有機媒体は、1種類以上の可塑剤も含む。このような可塑剤は、基板への良好な積層を促進し、組成物の未露光部分の現像性を向上させる。しかし、キャストしたフィルムを焼成するときに除去する必要がある有機材料の量を減少させるために、このような材料の使用は最小限にすべきである。可塑剤の選択は、主として改質する必要があるポリマーによって決定される。種々のバインダー系で使用されてきた可塑剤の中では特に、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ブチルベンジル、フタル酸ジベンジル、リン酸アルキル、ポリアルキレングリコール、グリセロール、ポリ（エチレンオキシド）、ヒドロキシエチル化アルキルフェノール、トリクレシルホスフェートトリエチレングリコールジアセテート、およびポリエステル可塑剤が挙げられる。当業者に公知の別の成分が本発明の組成物中に存在してもよく、たとえば、分散剤、安定剤、離型剤、分散性物質、剥離剤、および消泡剤が存在してもよい。好適な材料の全般的な開示は米国特許公報（特許文献3）が提供している。

#### 【0033】

##### （F. フォトスピード促進剤）

フォトスピード促進剤は、有機媒体に添加されるか、または組成物に直接添加される。フォトスピード促進剤は、ステアリン酸、パルミチン酸、ステアリン酸の塩、パルミチン酸の塩から選択され、ここでその対イオンは、水素、アンモニウム、ナトリウムおよびカリウム、またはそれらの混合物から選択することができるが、これらに限定されるものではない。混合物は通常30/70 ~ 70/30の範囲内で使用され、この範囲内のすべての範囲が含まれる。このような混合物の例としては、ステアリン酸およびパルミチン酸；ステアリン酸の塩およびパルミチン酸の塩；ステアリン酸およびパルミチン酸の塩；ステアリン酸の塩およびパルミチン酸が挙げられる。促進剤は組成物中に、機能層の重量を基準にして0.10 ~ 1重量%の範囲内で使用され、この範囲内のすべての範囲が含まれる。

#### 【0034】

##### （一般的なペーストの調製）

通常、厚膜組成物は、ペースト様の粘稠性を有するように配合され、「ペースト」と呼ばれる。一般に、本発明のペーストは、黄色光下で有機ビヒクル、モノマー、およびその他の有機成分を混合容器中で混合することによって調製される。次に、無機材料が、有機成分の混合物に加えられる。次に、有機材料によって無機粉末がぬれるまで組成物全体が

混合される。次に、混合物は三本ロールミルを使用してロールミル粉碎される。この時点でのペーストの粘度は、適切なビヒクルまたは溶媒を加えて調節することができ、これによって加工に最適な粘度を得ることができる。

【 0 0 3 5 】

ペースト組成物の調製または部品の作製の工程中にほこりによって汚染されないように注意する。このような汚染が欠陥の原因となりうるからである。

【 0 0 3 6 】

(一般的な焼成プロファイル)

本発明の組成物は、ある焼成プロファイルを使用して処理してよい。焼成プロファイルは、厚膜技術の当業者には公知である。有機媒体の除去および無機材料の焼結は、焼成プロファイルに依存する。このプロファイルによって、媒体が最終物品から実質的に除去されるかどうか、および無機材料が最終物品中で実質的に焼結するかどうか決定される。本明細書で使用される場合、用語「実質的に」は、意図する用途に少なくとも適切である抵抗率または伝導性または誘電特性が得られる点までの、少なくとも95%の媒体の除去、および少なくとも95%の無機材料の焼結を意味する。

【 0 0 3 7 】

(一般的なテープの作製)

本発明の組成物は、テープの形態で使用してよい。本発明の組成物がテープの形態で使用される場合、スリップが調製され、テープのキャストに使用される。スリップは、テープ製造における組成物に対して使用される一般用語であり、有機媒体中に分散した無機粒子が適切に分散した混合物のことである。有機媒体中に無機粉末を十分に分散させるための一般的な方法は、従来のボールミル粉碎法による方法である。ボールミル粉碎は、セラミック粉碎ジャーと、粉碎メディア(球状または円柱状に成形したアルミナまたはジルコニアペレットである)とからなる。全体の混合物を粉碎ジャーに入れ、粉碎メディアを加える。漏れ止めのふたでジャーを閉じた後で、混合効率が最適化される回転速度で混転することによって、ジャー内部の粉碎メディアに粉碎作用が生じる。この回転の長さは、性能基準に適合する十分分散した無機粒子を得るために必要な時間である。このスリップは、ナイフコーティングまたはバーコーティング法によって基板に適用した後、周囲条件または加熱して乾燥させることができる。乾燥後のコーティングの厚さは、用途に依存して数 $\mu\text{m}$ ~数十 $\mu\text{m}$ の範囲となりうる。

【 0 0 3 8 】

このテープは、カバーシートに積層してから、ワイドストックロールとして巻き取ってもよい。シリコンをコーティングしたテレフタレートPETフィルム、ポリプロピレン、またはポリエチレンをカバーシートとして使用してもよい。最終基板に積層する前に、カバーシートは除去される。

【 0 0 3 9 】

実際的な実施例を提供することによって、本発明をより詳細に説明する。しかし、本発明の範囲は、これらの実際的な実施例によって限定されるものでは決していない。

【 0 0 4 0 】

(実施例に使用される試験手順)

実施例1~8の組成物の試験に使用した手順を以下に示す。

【 0 0 4 1 】

(フォトスピードステップウェッジ)

フォトスピードは、フォトスピードステップウェッジによって測定される。リストン(Riston)(登録商標)25-ステップ・デンシティ・タブレット(25-Step Density Tablet)が結果の測定に使用される。このタブレットは、本願特許出願人より入手可能である。

【 0 0 4 2 】

リストン(Riston)(登録商標)25-ステップ・デンシティ・タブレット(25-Step Density Tablet)(ステップタブレット)は、光学濃度が

10

20

30

40

50

増加していく25個のブロック(ステップ)を有するマイラー(MYLAR)(登録商標)ポリエステルフィルムのストリップである。これは、プリント配線板の製造の画像形成ステップで紫外(UV)光に露光した本願特許出願人のリストン(Riston)(登録商標)フォトリソフィルムとの重合度の測定に使用される。

#### 【0043】

ステップタブレットは、各ステップの光学濃度が特定の量で増加するように作製される。ステップ数が増加するにつれて、各ステップを透過するUV光の量が減少する。所与の露光エネルギーにおいて、光画像形成性ペースト試料を重合させるのに十分な光がステップタブレットを透過しないステップが存在する。したがってステップタブレットは、光画像形成性ペースト試料が露光中に受け取る光の全量の尺度として使用される。

10

#### 【0044】

記録されるウェッジステップ数は、試験される組成物で50%を超える部分が覆われる最も大きな数字のステップである。

以下に、本発明の好ましい態様を示す。

#### 1. 光画像形成性組成物であって、

(I) 無機材料の微粉碎粒子であり、

(a) 導電性粒子、抵抗性粒子、および誘電性粒子から選択される機能相粒子と、

(b) ガラス転移温度が325~600の範囲にあり、表面積の重量に対する比が $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であり、粒子の少なくとも85重量%が0.1~10 $\mu\text{m}$ の粒径を有する無機バインダーと

20

を含む微粉碎粒子が、

(II) 有機媒体であり、

(c) コポリマー、インターポリマー、またはそれらの混合物である水性現像可能な光架橋性ポリマーであり、各コポリマーまたはインターポリマーは、(1)  $\text{C}_{1-10}$  アルキルメタクリレート、 $\text{C}_{1-10}$  アルキルアクリレート、スチレン、置換スチレン、またはそれらの組み合わせを含む非酸性モノマーと、(2) エチレン系不飽和カルボン酸含有部分を含む酸性モノマーとを含み、前記カルボン酸含有部分の2~20%が、第1および第2の官能性単位を有する反応性分子と反応し、前記第1の官能性単位はビニル基であり、前記第2の官能性単位は、前記カルボン酸部分と反応することによって化学結合を形成して、全ポリマー重量の少なくとも10重量%の酸含有率を有し、ガラス転移温度が50~150の範囲にあり、重量平均分子量が2,000~250,000の範囲にある前記コポリマー、インターポリマー、または混合物を形成することができる水性現像可能な光架橋性ポリマーと、

30

(d) 光開始系と、

(e) フォトスピード促進剤(photospeed enhancer)であり、前記促進剤は、ステアリン酸およびパルミチン酸；ステアリン酸の塩およびパルミチン酸の塩；ステアリン酸およびパルミチン酸の塩；ステアリン酸の塩およびパルミチン酸から選択される30/70~70/30の範囲の比率の混合物を含むフォトスピード促進剤と、

(f) 有機溶媒と

を含む有機媒体中に分散したものを含むことを特徴とする光画像形成性組成物。

40

2. 前記フォトスピード促進剤が、前記機能相粒子を基準にして0.1~1重量%の範囲内で存在することを特徴とする1.に記載の組成物。

3. 前記反応性分子が、エポキシド基またはヒドロキシ基を含有することを特徴とする1.に記載の組成物。

4. 光硬化性モノマーをさらに含むことを特徴とする1.に記載の組成物。

5. 前記組成物がスクリーン印刷に好適なペースト粘稠性であることを特徴とする1.に記載の組成物。

6. 前記組成物が乾燥されて揮発性溶媒が除去されていることを特徴とする、1.に記載の組成物のキャスト層を含むシート。

7. 前記組成物が加熱されて、前記有機媒体が実質的に除去され、前記無機材料が実質

50

的に焼結されていることを特徴とする、１．に記載の組成物のキャスト層を含む物品。

８． 光画像形成性組成物であって、

(Ⅰ) 無機材料の微粉碎粒子であり、

(a) 導電性粒子、抵抗性粒子、および誘電性粒子から選択される機能相粒子と、

(b) ガラス転移温度が  $325 \sim 600$  の範囲にあり、表面積の重量に対する比が  $10 \text{ m}^2 / \text{g}$  以下であり、粒子の少なくとも  $85$  重量%が  $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$  の粒径を有する無機バインダーと

を含む微粉碎粒子が、

(Ⅱ) 有機媒体であり、

(c) コポリマー、インターポリマー、またはそれらの混合物である有機ポリマーバインダーであり、各コポリマーまたはインターポリマーは、(1)  $\text{C}_{1 \sim 10}$  アルキルメタクリレート、 $\text{C}_{1 \sim 10}$  アルキルアクリレート、スチレン、置換スチレン、またはそれらの組み合わせを含む非酸性コモノマーと、(2) エチレン系不飽和カルボン酸含有部分を含む酸性コモノマーとを含み、前記コポリマー、インターポリマー、または混合物は、全ポリマー重量の少なくとも  $10$  重量%の酸含有率を有し、ガラス転移温度が  $50 \sim 150$  の範囲にあり、重量平均分子量が  $2,000 \sim 250,000$  の範囲にある有機ポリマーバインダーと、

(d) 光硬化性モノマーと、

(e) 光開始系と、

(f) フォトスピード促進剤であり、前記促進剤は、ステアリン酸およびパルミチン酸；ステアリン酸の塩およびパルミチン酸の塩；ステアリン酸およびパルミチン酸の塩；ステアリン酸の塩およびパルミチン酸から選択される  $30/70 \sim 70/30$  の範囲の比率の混合物を含むフォトスピード促進剤と、

(g) 有機溶媒と、

を含む有機媒体中に分散したものを含むことを特徴とする光画像形成性組成物。

９． 前記フォトスピード促進剤が、前記機能相粒子を基準にして  $0.1 \sim 1$  重量%の範囲内で組成物中に存在することを特徴とする８．に記載の組成物。

１０． 前記組成物がスクリーン印刷に好適なペースト粘稠性であることを特徴とする８．に記載の組成物。

１１． 前記組成物が乾燥されて揮発性溶媒が除去されていることを特徴とする、８．に記載の組成物のキャスト層を含むシート。

１２． 前記組成物が加熱されて、前記有機媒体が実質的に除去され、前記無機材料が実質的に焼結されていることを特徴とする、８．に記載の組成物のキャスト層を含む物品。

【実施例】

【００４５】

実施例１～８の組成物を調製するための手順を以下に示す。

【００４６】

(Ａ．媒体の調製)

溶媒とアクリル系ポリマーとを、 $80^\circ\text{C}$  で攪拌しながら混合し加熱した。すべてのバインダーポリマーが溶解するまで、加熱および攪拌を続けた。この溶液を次に  $70^\circ\text{C}$  に冷却し、フォトスピード促進剤を使用する場合にはこれを含む残りの成分を加えた。次にこの混合物を、すべての固形分が溶解するまで  $70^\circ\text{C}$  で攪拌した。この溶液を、必要であれば  $325$  メッシュのフィルタースクリーンに通し、そして冷却した。

【００４７】

(Ｂ．ガラスフリットの作製)

ガラスフリットは入手したものをそのまま使用するか、または必要であれば、直径  $0.5$  インチ×長さ  $0.5$  インチのアルミナ円柱体を使用してスウェコ・ミル (Sweco Mill) で水力粉碎して作製するかした。次に、ガラスフリット混合物を、凍結乾燥または熱風乾燥した。熱風乾燥は、通常  $150^\circ\text{C}$  の温度で実施した。

【００４８】

10

20

30

40

50

( C . ペーストの配合 )

ペーストは、黄色光下で、有機媒体と、モノマーと、フォトスピード促進剤を適切であれば含む他の有機成分とを混合容器中で混合することによって調製した。次に無機材料を、この有機成分の混合物に加えた。次に、有機材料によって無機粉末がぬれるまで組成物全体を混合した。次に、混合物を、三本ロールミルを使用してロールミル粉碎するか、またはフーバー・オートマチック・マラーのモデル M 5 ( H o o v e r   A u t o m a t i c   M u l l e r , M o d e l   M 5 ) を使用して混練するかのいずれかを行った。次に、ペーストを、直接使用するか、または 6 3 5 メッシュスクリーンに通すかのいずれかを行った。この時点でのペーストの粘度は、適切なビヒクルまたは溶媒を加えて調節することができ、これによって加工に最適な粘度を得ることができた。本発明の組成物の処方を表 1 に示す。

10

【 0 0 4 9 】

( D . 銀の調製 )

( 銀粉末の調製 )

銀アルカノールアミン錯体溶液の調製を、最初に 1 0 5 . 4 g の硝酸銀を 1 0 0 0 m l の脱イオン水中に溶解することによって行った。攪拌しながら、8 8 m l のモノエタノールアミンを加えて、溶解性銀アルカノールアミン錯体を得た。1 7 g のヒドロキノンに 6 0 0 m l の脱イオン水に溶解することによって、還元性溶液を調製した。攪拌しながら、7 0 0 m l のモノエタノールアミンを加えた。1 時間後、銀アルカノールアミン錯体溶液を、還元性溶液に 5 秒未満の時間で加えた。2 分後、反応混合物を 7 0 ° に加熱した。この結果得られた銀粉末を脱イオン水で洗浄し、洗浄水の導電性が 1 0 マイクロモーム未満になるまで洗浄を続けた。次に、粉末を回収し、凍結乾燥した。

20

【 0 0 5 0 】

( E . 工程条件 )

ペースト組成物の調製または部品の作製の工程中にほこりによって汚染されないように注意した。このような汚染は欠陥の原因となりうるからである。3 2 5 メッシュスクリーンを使用したスクリーン印刷によって、ペーストをガラス基板に適用した。これらの部品を空気雰囲気中のオープン中約 8 0 ° で乾燥させた。乾燥コーティング厚さを測定すると約 1 0 μ m であった。

【 0 0 5 1 】

次に、これらの部品を、試料表面と接触するフォトツールを通して、平行化した UV 露光源に露光した。露光した部品は、水中に 0 . 5 重量 % の炭酸ナトリウムを現像溶液として含有するコンベヤを備えた噴霧処理装置を使用して現像した。現像剤の温度は約 3 0 ° に維持し、現像溶液を 1 0 ~ 2 0 p s i で噴霧した。最適な露光時間および現像速度は、各組成物についてある範囲の露光時間および現像速度で部品のマトリックスを作成することによって決定した。現像後の部品を顕微鏡検査することによって、各組成物について最小の線幅またはバイア直径を再現可能に得るために最良の露光時間および現像速度に関する情報が得られた。現像した部品は、現像後に、強制気流を使用して過剰の水分を吹き飛ばすことによって乾燥させた。乾燥した部品は、次に通常は、5 2 0 ° のピーク温度の空気雰囲気中で焼成した。

30

40

【 0 0 5 2 】

( 表の説明 )

表 1 は実施例 1 ~ 8 の処方を示している。表 2 は配合物の試験結果を示している。

【 0 0 5 3 】

実施例 1 ~ 5 は、ステアリン酸、パルミチン酸、またはステアリン酸およびパルミチン酸の混合物を直接ペーストに添加することの効果を示すために使用される。実施例 1 および 2 は、純粋パルミチン酸または純粋ステアリン酸がフォトスピードを増加させなかったことを示している。実施例 3 ~ 6 は、ステアリン酸およびパルミチン酸の重量比 5 0 / 5 0 の混合物でフォトスピードの最高の改善が見られることを示している。

【 0 0 5 4 】

50

実施例 6 では、重量比 50 / 50 のステアリン酸およびパルミチン酸の混合物を媒体に加えた。この実施例は、実施例 3 と同様の効果がフォトスピードに関して得られた。

【 0 0 5 5 】

実施例 7 は UV 画像形成性ポリマーを有し、UV 画像形成性ポリマーと併用してもフォトスピード促進剤が十分に機能することが示されている。

【 0 0 5 6 】

実施例 8 はフォトスピード促進剤を使用していない比較例である。

【 0 0 5 7 】

表 2 は、本明細書で前述した種々の試験の結果を示している。

【 0 0 5 8 】

表に記載されるすべての値は、組成物全体の重量を基準にした重量 % を単位としている。

【 0 0 5 9 】

【 表 1 】

表 1

実施例	1	2	3	4	5	6	7	8
処方								
ステアリン酸(C-18)	0.34							
パルミチン酸 C-16)		0.34						
ステアリン酸/パルミチン酸、重量比 50/50			0.34					
ステアリン酸/パルミチン酸、重量比 70/30				0.34			0.34	
ステアリン酸/パルミチン酸、重量比 30/70					0.34			
媒体 I	20.4	20.4	20.4	20.4	20.4		20.4	20.4
媒体 II	1.94	1.94	1.94	1.94	1.94	1.94		1.94
媒体 III						20.4		
媒体 IV							1.94	
銀粉末	68.6	68.6	68.6	68.6	68.6	68.6	68.6	68.6
ガラスフリット	1.94	1.94	1.94	1.94	1.94	1.94	1.94	1.94
マロン酸	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15		0.15
テキサノール(Texanol)	2.91	2.91	2.91	2.91	2.91	2.91		2.91
モノマー	3.72	3.72	3.72	3.72	3.72	3.72	3.72	3.72

【 0 0 6 0 】

【 表 2 】

表 2

実施例	1	2	3	4	5	6	7	8
フォトスピードステップウェッジ	2	3	17	15	14	17	20	0

【 0 0 6 1 】

( 実施例の用語集 )

( I . ガラスフリット )

ガラスフリットは、 $\text{SiO}_2$  ( 9 . 1 )、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( 1 . 4 )、 $\text{PbO}$  ( 77 . 0 )、 $\text{B}_2\text{O}_3$  ( 12 . 5 ) の成分の重量 % で構成される。

【 0 0 6 2 】

( II . ポリマー )

ポリマー I : PVP / VA S - 630、60 % のビニルピロリドンと 40 % の酢酸ビニルとのコポリマー。K 値 = 30 ~ 50。

【 0 0 6 3 】



ポリマーⅠⅠ：Ｂ．Ｆ．グッドリッチ（Ｂ．Ｆ．Ｇoodrich）のカーボセットＸＰＤ１７０８Ｇ（Carbaset XPD1708G）、７５％のメチルメタクリレートと２５％のメタクリル酸とコポリマー、重量平均分子量 $M_w$ ＝約７，０００、酸価＝１５０。

【００６４】

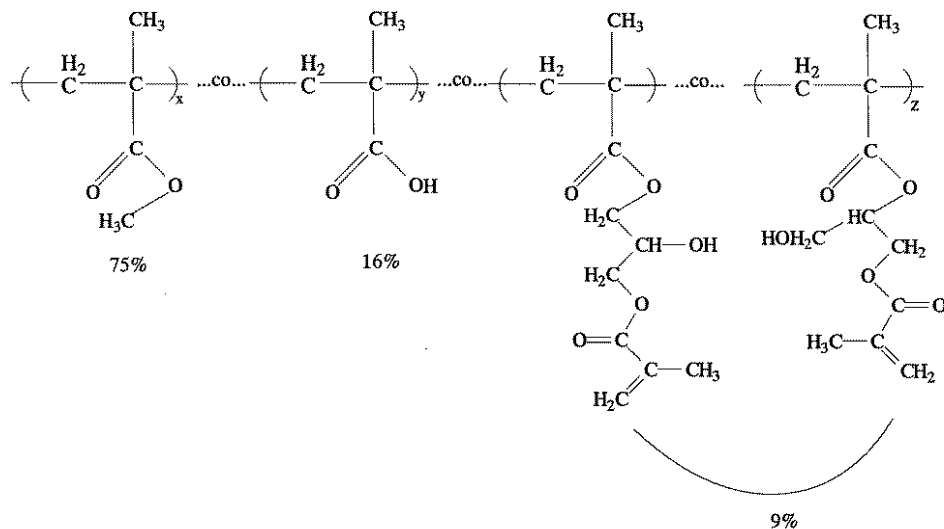
ポリマーⅠⅠⅠ：Ｂ．Ｆ．グッドリッチ（Ｂ．Ｆ．Ｇoodrich）のカーボセットＸＰＤ１２３４（Carbaset XPD1234）、８０％のメチルメタクリレートと２０％のメタクリル酸とのコポリマー、重量平均分子量 $M_w$ ＝約６，０００、酸価＝１２０。

【００６５】

ポリマーⅠⅣ：メタクリル酸メチル７５重量％と、メタクリル酸１６％と、メタクリル酸グリシジルおよびメチルアクリル酸の反応によって生成したメタクリル酸エステル９％を含む光架橋性コポリマー。これは転移温度が１０２であり、平均分子量は約６，５００であった。このポリマーの化学構造は以下の通りである：

【００６６】

【化２】



【００６７】

（ⅠⅠⅠ．モノマー）

モノマー：サートマー（Sartomer）のTMPEOTA - トリメチロールプロパンエトキシトリアクリレート。

【００６８】

【表 3】

## IV. 媒体の組成

成分	媒体番号			
	I	II	III	IV
溶媒: テキサノール	55.34	46.87	54.44	65.4
ポリマーI	1.53	1.48	1.51	1.53
ポリマーII		34.95		
ポリマーIII	36.20		35.6	
ポリマーIV				36.14
1,4,4-トリメチル-2,3-ジアザ ビスクロ[3,2,2]-ノナ -2-2n2-N,N'-ジオキシド	0.07	0.06	0.07	0.07
ベンジルジメチル-ケタール	2.56	2.56	2.51	
イソプロピルチオキサントン	2.15	8.32	2.11	2.15
4-ジメチルアミノ安息香酸エ チル	2.15	8.32	2.11	2.15
ステアリン酸/パルミチン 酸、重量比 50/50			1.63	

10

20

---

フロントページの続き

(72)発明者 ハワード デイビッド クリックスマン

アメリカ合衆国 27707 ノースカロライナ州 ダラム コルビル ロード 4106

(72)発明者 ヤン ハイシン

アメリカ合衆国 27516 ノースカロライナ州 チャペル ヒル ニュー パークサイド ド  
ライブ 402

審査官 古妻 泰一

(56)参考文献 特開平11-219619(JP,A)

特開2001-109145(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03F 7/004 - 7/18

H01J 11/00 - 17/64