

(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2009-263448

(P2009-263448A)

(43) 公開日 平成21年11月12日(2009.11.12)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C O 8 L 33/06 (2006.01)	C O 8 L 33/06	4 G O 6 2
C O 8 K 3/00 (2006.01)	C O 8 K 3/00	4 J O 0 2
C O 8 K 5/05 (2006.01)	C O 8 K 5/05	5 C O 2 7
H O 1 J 9/02 (2006.01)	H O 1 J 9/02 F	5 C O 2 8
H O 1 J 9/227 (2006.01)	H O 1 J 9/227 E	5 C O 4 0
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 12 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2008-112442 (P2008-112442)	(71) 出願人	000004455
(22) 出願日	平成20年4月23日 (2008.4.23)		日立化成工業株式会社
			東京都新宿区西新宿2丁目1番1号
		(72) 発明者	山田 直毅
			茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社内
		(72) 発明者	五十嵐 由三
			茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社内
		(72) 発明者	田仲 裕之
			茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社内
		(72) 発明者	小林 雄二
			茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社内
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 無機微粒子含有樹脂組成物及びそれを用いた無機物層

(57) 【要約】

【課題】 バインダポリマの熱分解時の不定形炭素の発生量を低減しつつ、バインダポリマ含有の長所（沈降抑制、変質予防、粘度調整）を保持した無機微粒子含有樹脂組成物及びそれを用いた無機物層を提供する。

【解決手段】 (A) 25℃における粘度が10,000～1,000,000mPa・sで、300℃における加熱残分が0～1重量%である有機化合物、(B) バインダポリマ、及び、(C) 無機微粒子を少なくとも含んでなる無機微粒子含有樹脂組成物。前記の無機微粒子含有樹脂組成物を基材上に形成し焼成して無機微粒子を含む層を形成して得られる無機物層。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

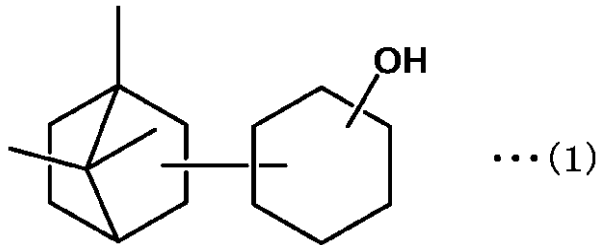
【請求項 1】

(A) 25℃における粘度が10,000～1,000,000mPa・sで、300℃における加熱残分が0～1重量%である有機化合物、(B) バインダポリマ、及び、(C) 無機微粒子を少なくとも含んでなる無機微粒子含有樹脂組成物。

【請求項 2】

前記(A) 有機化合物が、下記構造式(1)で表わされるイソボルニルシクロヘキサノールである、請求項1に記載の無機微粒子含有組成物。

【化 1】



10

【請求項 3】

前記(B) バインダポリマが、アクリル樹脂である、請求項1又は請求項2に記載の無機微粒子含有組成物。

20

【請求項 4】

(A) 25℃における粘度が10,000～1,000,000mPa・sで、300℃における加熱残分が0～1重量%である有機化合物が、テルペン系化合物である請求項1に記載の無機微粒子含有樹脂組成物。

【請求項 5】

請求項1ないし請求項4のいずれかに記載の無機微粒子含有樹脂組成物を基材上に形成し焼成して無機微粒子を含む層を形成して得られる無機物層。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

30

本発明は、無機微粒子含有樹脂組成物及びそれを用いた無機物層に関する。

【背景技術】

【0002】

無機微粒子を含有する樹脂組成物は、適用される無機微粒子層又は無機物層（以下、両者を合わせて無機物層と言う場合がある）を形成する工程において、形成する層の厚さの制御が容易であり、かつ、粘度によっては液体同様に取り扱いえることによる輸送の自由度の高さ、また、無機微粒子を樹脂と混合することで微粒子の飛び散りが抑制できるという特徴から、作業空間の清浄度改善等に大きく寄与するため、多くの無機微粒子層又は無機物層形成プロセスに適用されている。

【0003】

40

従来、この無機微粒子含有樹脂組成物は、(A) バインダポリマ、(B) 希釈溶媒、(C) 無機微粒子を最低限含む組成により製造されてきた。このような樹脂組成物を、最終的に所望する無機物層の厚さに合わせて基材上に塗布し、加熱により希釈溶媒を蒸発させ、さらにバインダポリマを熱分解により脱離させ、無機微粒子を基材上で層状とし、さらに加熱することにより無機微粒子を溶融により結着させることで無機物層を形成する工程が広く用いられている（例えば特許文献1参照）。

【0004】

前記の無機物層形成プロセスは、バインダポリマを熱分解するため、大量の不定形炭素が発生する。それらの不定形炭素が加熱装置内部に付着することで加熱の効率悪化、雰囲気汚染を引き起こしやすい。また、発生する不定形炭素の処理は、一般に熱処理を行い

50

完全燃焼させることが必要であるが、そのために環境負荷の増大、コストの増大といった問題が発生する。そこで、高粘度であり、かつ、バイндаポリマの熱分解温度よりも低温で蒸発する有機化合物でバイндаポリマを代替し、バイндаポリマの熱分解工程を省略できる無機微粒子含有組成物を本発明者らは提案した。特に、イソボルニルシクロヘキサノールは、300℃における加熱残分が0～1重量%であり、通常バイндаポリマとして用いられるセルロース類が、前記イソボルニルシクロヘキサノールと同様の加熱残分を達成するには、それよりも高い300～500℃程度まで加熱することが必要であり、低温で加熱残分を抑制できる有用な化合物である。

【0005】

【特許文献1】特開平9-102272号公報

10

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、無機微粒子を含有する組成物は、バイндаポリマを併せて含有する場合、(1)組成物にチキソ性を付与でき、保存の際に無機微粒子の沈降を抑制する、(2)バイндаポリマが無機微粒子の表面を保護して変質を予防する、(3)バイндаポリマの分子量を調整することにより、ペースト粘度を任意の範囲へ誘導しやすい等の長所が挙げられる。そのため、イソボルニルシクロヘキサノール等の化合物と無機微粒子だけから成る組成物では、前記(1)～(3)の長所が得られないこととなり、無機微粒子含有組成物の物性が著しく劣化する可能性がある。また、エチルセルロースは、無機微粒子の沈降抑制等に優れるポリマであるが、熱分解温度が高く、プラズマディスプレイパネル用ガラス基板用途の電極、誘電体層、蛍光体層の形成には好ましくない。

20

上記方法で用いられるバイндаポリマは、良好な塗膜形成のためには有効であるが、上記のようにバイндаポリマを分解させるためには、高温が必要であり、多大なエネルギーを要したり、分解生成物が電気炉内の壁に堆積する問題がある。更に、バイндаポリマが分解中に炭化するなどして残存すると、気泡や膨れが発生したり、放電中に徐々に気化して放電特性に悪影響を及ぼしたりするなどの問題が生じることがある。

本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであり、バイндаポリマの熱分解時の不定形炭素の発生量を低減しつつ、バイндаポリマ含有の長所を保持するという、相反する目的を満たした無機微粒子含有樹脂組成物及びそれを用いた無機物層を提供することを目的とする。

30

【課題を解決するための手段】

【0007】

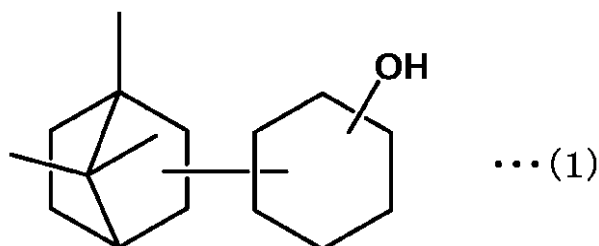
本発明は、[1] 25℃における粘度が10,000～1,000,000mPa・sで、300℃における加熱残分が0～1重量%である有機化合物、(B)バイндаポリマ、及び、(C)無機微粒子を少なくとも含んでなる無機微粒子含有樹脂組成物に関する。

また、本発明は、[2] 前記(A)有機化合物が、下記構造式(1)で表わされるイソボルニルシクロヘキサノールである、上記[1]に記載の無機微粒子含有組成物に関する。

【0008】

【化1】

40



また、本発明は、[3] 前記(B)バイндаポリマが、アクリル樹脂である、上記[1]又は上記[2]に記載の無機微粒子含有組成物に関する。

50

また、本発明は、〔４〕（Ａ）２５℃における粘度が１０，０００～１，０００，０００ｍＰａ・ｓで、３００℃における加熱残分が０～１重量％である有機化合物が、テルペン系化合物である上記〔１〕に記載の無機微粒子含有樹脂組成物に関する。

また、本発明は、〔５〕上記〔１〕ないし上記〔４〕のいずれかに記載の無機微粒子含有樹脂組成物を基材上に形成し焼成して無機微粒子を含む層を形成して得られる無機物層に関する。

【発明の効果】

【０００９】

本発明の無機微粒子含有樹脂組成物は、熱処理時にバイндаポリマの熱分解により発生する不定形炭素の発生量が低減可能で、不定形炭素の発生量を低減できることから、その処理コストの低減も可能であり、無機物層を形成する際にバイндаポリマを含有することによる長所を維持でき、しかも、バイндаポリマ分解物の残存が少なく、また、気泡や膨れの発生のない無機物層を提供することができる。

10

【発明を実施するための最良の形態】

【００１０】

以下、本発明の詳細について説明する。

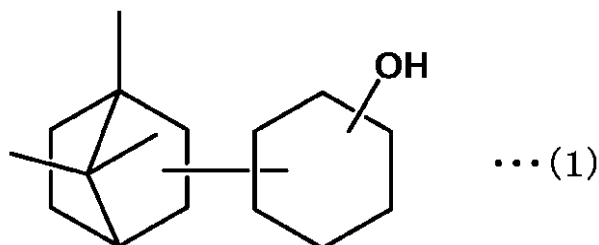
本発明の無機微粒子含有樹脂組成物に用いる（Ａ）２５℃における粘度が１０，０００～１，０００，０００ｍＰａ・ｓで、３００℃における加熱残分が０～１重量％である有機化合物としては、テルペン系化合物が好ましい。

前記テルペン系化合物としては、下記構造式（１）で表わされるイソボルニルシクロヘキサノールであることが特に好ましい。

20

【００１１】

【化２】



30

【００１２】

本発明における有機化合物の粘度とは、ＪＩＳＺ ８８０３、ＪＩＳ Ｋ ７１１７に準拠した方法により２５℃で測定された値を意味する。また、（Ａ）有機化合物は、３００℃で１０分間加熱したときの加熱残分が１重量％以下である。なお、加熱環境は、大気中である。このような有機化合物を用いた場合、焼成して得られる無機体において、有機化合物に起因する悪影響を更に低減することができる。

【００１３】

本発明における（Ｂ）バイндаポリマは、無機粉末を安定的に含有することが出来る樹脂であれば特に制限されないが、溶剤や必要に応じて添加される添加剤など、樹脂組成物中の他の成分との相溶性に優れることが好ましい。具体的には、例えば、（メタ）アクリル系樹脂、ヒドロキシスチレン樹脂、ノボラック樹脂、ポリエステル樹脂などが好適に用いることができる。これらの中では、熱分解温度が低い（メタ）アクリル系樹脂が好ましい。ここで、本明細書において、「（メタ）アクリル」とは、メタクリル又はアクリルのことを意味し、「（メタ）アクリル系樹脂」とは、メタクリル基又はアクリル基を有するモノマー由来のモノマー単位で主として構成される重合体のことを意味する。

40

上記樹脂として用いる（メタ）アクリル系樹脂としては、例えば、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸ｎ－ブチル、（メタ）アクリル酸ｉ－ブチル、（メタ）アクリル酸（２－エチル）ヘキシル、（メタ）アクリル酸ラウリル、（メタ）アクリル酸ベンジル、グリシジル（メタ）アクリレート、ジシクロペンタニ

50

ル（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリル酸エステルを重合したものが挙げられる。これらのモノマーは、１種を単独で又は２種以上を組み合わせる重合させてもよい。

【００１４】

また、上記の（メタ）アクリル酸エステルのようなモノマーの他、スチレン、 α -メチルスチレン等の芳香族ビニル系モノマー類、ブタジエン、イソプレン等の共役ジエン類、ポリスチレン、ポリ（メタ）アクリル酸メチル、ポリ（メタ）アクリル酸エチル、ポリ（メタ）アクリル酸ベンジル等のポリマー鎖の一方の末端に（メタ）アクリロイル基等の重合性不飽和基を有するマクロモノマー類、*o*-ヒドロキシスチレン、*m*-ヒドロキシスチレン、*p*-ヒドロキシスチレン等のフェノール性水酸基含有モノマー類等のモノマーを、単独又は複数種で重合させて得られるポリマーが挙げられる。

10

【００１５】

（Ｂ）バインダポリマは、その重量分子量が４０，０００～２，０００，０００であることが好ましく、５０，０００～３００，０００であることがより好ましく、１００，０００～２００，０００であることが特に好ましい。４０，０００未満では所望の粘度を得るために必要な配合量が多くなるため、不定形炭素の発生量が多くなる傾向が強くなり、２，０００，０００を超えるとバインダポリマの溶解性が悪化し、溶解の際に使用可能な溶剤が過度に制限されたり、溶解工程に必要とされる時間が長くなるなど、取り扱いが困難となりやすい。

さらに、バインダポリマの分子量は、目的とするペーストの粘度に応じて適宜選択すべきであるが、例えば目的のペースト粘度が１０，０００～１００，０００ｍＰａ・ｓである場合には、５０，０００～３００，０００であることがより好ましく、１００，０００～２００，０００であることが特に好ましい。

20

本発明におけるバインダポリマの分子量とは、GPC（ゲル浸透クロマトグラフィー）法により、ポリスチレン標準物質を用いて作成した検量線を基に推定した重量平均分子量（Mw）である。

【００１６】

本発明で用いる（Ｃ）無機微粒子は特に制限はないが、金属粒子、金属酸化物粒子、ガラス粒子、蛍光体粒子などが挙げられる。金属粒子としては、金粉、銀粉などが挙げられる。また、これら粒子に結着材として後述するガラス粒子を添加することがある。金属酸化物粒子としては、酸化ルテニウム、酸化銅、酸化錫、ITOなどが挙げられる、また、これら粒子に結着材として後述するガラス粒子を添加することがある。ガラス粒子としては、低融点であることが好ましく、その軟化点が４００～６００℃の範囲内にあることが好ましい。軟化点が６００℃を超えるとガラス基板に歪みなどが発生しやすい傾向がある。金属粒子及び金属酸化物粒子の平均粒径は、０．０１～２０μmが好ましく、０．１～１０μmがより好ましい。ガラス粒子の平均粒径は、０．０１～２０μmが好ましく、０．１～１０μmがより好ましい。蛍光体粒子の平均粒径は、０．０１～２０μmが好ましく、０．１～１０μmがより好ましい。

30

【００１７】

これらガラス粒子としては、例えば、酸化鉛、酸化ホウ素、酸化ケイ素系（ $PbO-B_2O_3-SiO_2$ 系）、酸化鉛、酸化ホウ素、酸化ケイ素、酸化アルミニウム系（ $PbO-B_2O_3-SiO_2-Al_2O_3$ 系）、酸化亜鉛、酸化ホウ素、酸化ケイ素系（ $ZnO-B_2O_3-SiO_2$ 系）、酸化亜鉛、酸化ホウ素、酸化ケイ素、酸化アルミニウム系（ $ZnO-B_2O_3-SiO_2-Al_2O_3$ 系）、酸化鉛、酸化亜鉛、酸化ホウ素、酸化ケイ素系（ $PbO-ZnO-B_2O_3-SiO_2$ 系）、酸化鉛、酸化亜鉛、酸化ホウ素、酸化ケイ素、酸化アルミニウム系（ $PbO-ZnO-B_2O_3-SiO_2-Al_2O_3$ 系）、酸化ビスマス、酸化ホウ素、酸化ケイ素系（ $Bi_2O_3-B_2O_3-SiO_2$ 系）、酸化ビスマス、酸化ホウ素、酸化ケイ素、酸化アルミニウム系（ $Bi_2O_3-B_2O_3-SiO_2-Al_2O_3$ 系）、酸化ビスマス、酸化亜鉛、酸化ホウ素、酸化ケイ素系（ $Bi_2O_3-ZnO-B_2O_3-SiO_2$ 系）、酸化ビスマス、酸化亜鉛、酸化ホウ素、酸化ケイ素、酸化アルミニウム系（ $Bi_2O_3-ZnO-B_2O_3-SiO_2-Al_2O_3$ 系）

40

50

等のガラス粒子が挙げられる。これらは単独で又は２種類以上を組み合わせ使用される。

【００１８】

蛍光体粒子としては、金属酸化物を主体とする蛍光体が挙げられ、赤色発色の蛍光体としては、例えば、 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}$ 、 $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2:\text{Mn}$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ 、 $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ 、 $(\text{Y}, \text{Gd})\text{BO}_3:\text{Eu}$ 等が挙げられる。青色発色の蛍光体としては、例えば、 $\text{ZnS}:\text{Ag}$ 、 $\text{ZnS}:\text{Ag}, \text{Al}$ 、 $\text{ZnS}:\text{Ag}, \text{Ga}, \text{Al}$ 、 $\text{ZnS}:\text{Ag}, \text{Cu}, \text{Ga}, \text{Cl}$ 、 $\text{ZnS}:\text{Ag}+\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ca}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl}:\text{Eu}_2+$ 、 $(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Mg})_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2:\text{Eu}_2+$ 、 $\text{Sr}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2:\text{Eu}_2+$ 、 $\text{BaMgAl}_{14}\text{O}_{23}:\text{Eu}_2+$ 、 $\text{BaMgAl}_{16}\text{O}_{26}:\text{Eu}_2+$ 等が挙げられる。緑色発色の蛍光体としては、例えば、 $\text{ZnS}:\text{Cu}$ 、 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$ 、 $\text{ZnS}:\text{Cu}+\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$ 、 $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Tb}$ 、 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ 、 $\text{ZnS}:\text{Cu}, \text{Al}$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Tb}$ 、 $\text{ZnO}:\text{Zn}$ 、 $\text{ZnS}:\text{Cu}, \text{Al}+\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{LaPO}_4:\text{Ce}, \text{Tb}$ 、 $\text{BaO}\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Mn}$ 等が挙げられる。

【００１９】

前記した、(A)粘度が $10,000\sim 1,000,000\text{mPa}\cdot\text{s}$ (25°C)、かつ、 300°C における加熱残分が $0\sim 1$ 重量%である有機化合物、(B)バインダポリマ、及び、(C)無機微粒子を少なくとも含んでなる無機微粒子含有樹脂組成物は公知の混合法を用いて混合することで、スラリー液またはペーストとすることができる。

【００２０】

本発明の無機微粒子含有樹脂組成物における(A)有機化合物と(B)バインダポリマは、 $(A)/(B)=98/2\sim 50/50$ (重量比)が好ましく、 $(A)/(B)=96/4\sim 75/25$ がさらに好ましい。(A)有機化合物が 50 重量%未満では、バインダポリマの比率が高く、バインダポリマの熱分解時の不定形炭素の発生量低減の効果が低く、 98 重量%を超えると、バインダポリマが効果を発揮する無機微粒子の表面保護、無機微粒子の沈降抑制、及び無機微粒子含有樹脂組成物を塗布する際に塗膜の表面平滑性の確保が困難となる傾向がある。

また、(C)無機微粒子は、(A)有機化合物と(B)バインダポリマの総計に対して $5\sim 80$ 重量%が好ましく、 $10\sim 70$ 重量%がさらに好ましく、 $50\sim 70$ 重量%がより好ましい。(C)無機微粒子が、 5 重量%未満では、無機微粒子の存在量が希薄であるため、得られる無機物層の厚さが不均一となることがあり、 80 重量%を超えると無機微粒子含有樹脂組成物のチキソ性が上昇し、塗布時に平滑な層を形成すること、又は塗布自体が困難となる傾向がある。

【００２１】

さらに、本発明における無機微粒子含有樹脂組成物には、必要に応じて、例えば、有機溶媒、染料、発色剤、可塑剤、顔料、重合禁止剤、表面改質剤、安定剤、密着性付与剤等を必要に応じて添加することができる。

中でも有機溶媒は概ね 250°C 以下で乾燥によりほぼ全量が樹脂組成物中から脱離し、粘度の調節に関して非常に自由度が高いため、最も頻繁に使用する添加剤である。

本発明においては、塗膜の平坦性の点で、沸点が $150\sim 250^\circ\text{C}$ の範囲にある有機溶媒が好ましい。なお、本明細書において溶媒の沸点は、大気圧下での値を指す。

【００２２】

沸点が $150\sim 250^\circ\text{C}$ の範囲にある溶剤としては、例えば、ホロン (沸点： 198°C)、シクロヘキサノン (沸点： 155°C)、メチルシクロヘキサノン (沸点： 170°C)等のケトン系溶剤、メチルフェニルエーテル (沸点： 153°C)、エチルフェニルエーテル (172°C)、メトキシトルエン (沸点： 172°C)、ベンジルエチルエーテル (沸点： 189°C)、ジエチレングリコールジメチルエーテル (沸点： 160°C)、ジエチレングリコールジエチルエーテル (沸点： 188°C)、ジエチレングリコールモノメチルエーテル (沸点： 194°C)、ジエチレングリコールモノブチルエーテル (沸点： 231°C)、エチレングリコールモノブチルエーテル (沸点： 171°C)、エチレングリコールモノ

イソアミルエーテル（沸点：181℃）等のエーテル系溶剤、1-ヘキサノール（沸点：157℃）、1-ヘプタノール（沸点：176℃）、2-ヘプタノール（沸点：160℃）、3-ヘプタノール（沸点：156℃）、1-オクタノール（沸点：195℃）、2-オクタノール（沸点：179℃）、2-エチル-1-ヘキサノール（沸点：184℃）、シクロヘキサノール（沸点：161℃）、1-メチルシクロヘキサノール（沸点：155℃）、2-メチルシクロヘキサノール（沸点：165℃）、3-メチルシクロヘキサノール（沸点：173℃）、4-メチルシクロヘキサノール（沸点：174℃）、フルフリルアルコール（沸点：170℃）、エチレングリコール（沸点：198℃）、プロピレングリコール（沸点：187℃）、1, 2-ブチレングリコール（沸点：191℃）、ヘキシレングリコール（沸点：197℃）、3-メチル-3-メトキシブタノール（沸点：174℃）等のアルコール系溶剤、3-メトキシ-3-メチル-1-ブチルアセテート（沸点：188℃）、エチレングリコールモノアセテート（沸点：182℃）、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート（沸点：247℃）等のアセテート系溶剤、プロピレンカーボネート（沸点：241℃）等の環状カーボネート系溶剤、 γ -ブチロラクトン（沸点：204℃）等のラクトン系溶剤、N-メチル-2-ピロリドン（沸点：202℃）等のピロリドン系溶剤、 α -ピネン（沸点：156℃）、 β -ピネン（沸点：161℃）、リモネン（沸点：177℃）、ターピネオール（沸点：209℃）、ジヒドロターピネオール（沸点：207℃）、ジヒドロターピニルアセテート（沸点：220℃）等のテルペン系溶剤、ジメチルホルムアミド（沸点：153℃）、ジメチルスルホキシド（沸点：189℃）などが挙げられる。これらは単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。これらの中でも特に、ターピネオール（沸点：209℃）、ジヒドロターピネオール（沸点：207℃）、ジヒドロターピニルアセテート（沸点：220℃）等のテルペン系溶剤が好ましい。

本発明の無機微粒子含有樹脂組成物における沸点が150～250℃の範囲にある溶剤を使用する場合の含有量は、組成物に含まれる溶媒全量（（A）有機化合物を除く）に対して20～90重量%であることが好ましく、30～85重量%であることがより好ましく、40～80重量%であることが特に好ましい。

【0023】

また、本発明の無機微粒子含有樹脂組成物においては、乾燥後の塗膜にムラが発生するのを防止しつつ塗膜の乾燥時間を更に短縮する観点から、上記溶媒に加えて沸点が150℃未満の溶媒を併用することができる。

【0024】

沸点が150℃未満の溶媒としては、例えば、アルコール系有機溶剤（メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、 n -ブチルアルコール等）、芳香族系有機溶剤（ベンゼン、トルエン、キシレン等）、ケトン系溶剤（アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等）、エーテル系溶剤（テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル）、酢酸エチル、メチルプロピルジグリコール、ヘキシルカルビトール、ブチルプロピレンジグリコール、ベンジルアルコール、ブチルカルビトール、DBEシンナー（デュボン株式会社：商品名）、シクロヘキサン、シクロヘキサノン等が挙げられる。

【0025】

本発明の無機微粒子含有樹脂組成物における溶媒の含有量は、特に制限されないが、（A）有機化合物と混合したときの混合物の25℃における粘度が500～50000mPa・sとなるように設定することが好ましく、更に、無機含有組成物における粘度が後述する範囲となるように設定することが好ましい。

【0026】

本発明の無機微粒子含有樹脂組成物は、25℃における粘度が1000～100000mPa・sであることが好ましい。この粘度が1000mPa・sより小さい場合は、無微粒子機含有組成物の保存中に無機微粒子粒子が沈降しやすくなり、一方、粘度が100000mPa・sより大きい場合は、塗膜の平坦性が低下する傾向がある。

【0027】

本発明の無機微粒子含有樹脂組成物を、公知の方法で基材上に塗布し、乾燥した後、焼成することによって、所望の無機粉末層又は無機物層を得ることが出来る。例えば、プラズマディスプレイパネル用ガラス基板へ塗布した後、乾燥・焼成を経て、電極、誘電体層、蛍光体層等とすることが出来る。

【0028】

上記の塗布方法としては、例えば、ナイフコート法、ロールコート法、スプレーコート法、グラビアコート法、バーコート法、ダイコート法、カーテンコート法等が挙げられる。乾燥温度としては、特に制限は無いが、100～150℃程度とすることが好ましく、乾燥時間は、1分間～1時間程度とすることが好ましい。

10

【0029】

次いで、このように形成された無機粉末含有樹脂組成物層を焼成することにより無機粉末層又は無機物層とすることができる。

焼成する方法としては、電気炉中で加熱する方法等が一例として挙げられる。例えば、プラズマディスプレイパネル用ガラス基板上に形成された無機粉末含有樹脂組成物層の焼成温度は、最高温度で、300～700℃であることが好ましく、400～600℃であることがより好ましい。本工程は大気中で行われることが好ましい。また、焼成時間は5分間～2時間程度が好ましい。

【実施例】

【0030】

20

以下、実施例及び比較例により本発明を具体的に説明する。

【0031】

(バインダポリマ)

バインダポリマは無機微粒子を良好に分散できること、及び熱分解温度が低いことが好ましい。無機微粒子を良好に分散性できるバインダポリマについては、種々検討した結果、アクリル樹脂とセルロース誘導体が良好であった。前記アクリル樹脂とセルロース誘導体の熱分解性を比較した。アクリル樹脂としてはメタクリル酸エチルの重合体を、セルロース誘導体としてはエトキシセルロースをそれぞれ採用し、熱分解特性を測定した。熱分解特性は、熱重量分析(TG)にて測定し、各サンプルを600℃まで昇温し、重量減少を基に熱分解の終了温度を比較した。熱重量分析の測定条件は以下に示す。

30

- ・測定機器：TG/DTA-6200 (エスアイアイ・ナノテクノロジー社製)
- ・昇温速度：5℃/min
- ・測定温度：20～600℃
- ・雰囲気 空气中 200ml/min
- ・サンプリング量 10mg

アクリル樹脂の熱分解特性を図1、セルロース誘導体の熱分解特性を図2にそれぞれ示した。アクリル樹脂が400℃程度でほぼ分解終了するのに対して、セルロース誘導体は500℃程度まで加熱する必要がある。

分解終了の温度がより高温であることは、焼成ピーク温度が比較的低い場合、焼成される無機微粒子層中に、樹脂成分の分解生成物が残留する可能性が高くなり、好ましくない。

40

以上の結果から、分解終了温度が400℃であるセルロース誘導体より約100℃低いアクリル樹脂がバインダポリマとして有効である。

【0032】

(有機成分の製造)

(A) 粘度が10,000～1,000,000mPa・s(25℃)、かつ、300℃における加熱残分が0～1重量%である有機化合物として、イソボルニルシクロヘキサノール(MTPHと略)を、希釈溶媒としてターピネオール異性体混合物(日本テルペン化学株式会社製ターピネオールC)を、(B)バインダポリマとして重量平均分子量150,000のポリメタクリル酸エチルを表1に示す組成で、攪拌機、還流冷却器、及び

50

温度計を備えたフラスコに仕込み、攪拌しながら窒素ガス雰囲気下で 120°C に昇温し、 $120 \pm 5^{\circ}\text{C}$ に保ちながら 3 時間攪拌を続け、均一に分散した。その後、室温 (25°C) まで冷却し樹脂組成物溶液を取り出した。なお、イソボルニルシクロヘキサノール、ターピネオール異性体混合物の 25°C における粘度は、それぞれ、 678 、 000 mPa 、 35 mPa で、 300°C における 10 分間の加熱残分が 0.028 重量%、 0.020 重量%であった。

【0033】

【表 1】

試料名		実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2
材料 (A)	MTPH	20	37	55	0	34
材料 (B)	ポリメタクリル酸エチル樹脂	12	8	4	17	0
希釈溶剤	ターピネオール	68	55	41	83	16
溶液粘度 ($\text{mPa} \cdot \text{s} / 25^{\circ}\text{C}$)		3600	3550	3550	3600	3600

10

(有機成分組成 (重量部))

【0034】

(無機粉末含有樹脂組成物の製造)

上記で作製した有機成分と、無機粉末 ($\text{ZnO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系ガラス粉末) を表 2 に示した組成に混合し、ホモキサを用いて 5 分間分散し、更に $25\text{ }\mu\text{m}$ 角の開口部を有する濾布を通過させて濾過し、無機粉末含有樹脂組成物を調製した。

20

【0035】

【表 2】

試料名		実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2
有機成分	樹脂溶液	76.2	77.3	78.4	75.1	79.2
無機粉末	ガラス粉末	58.7	58.7	58.7	58.7	58.7
粘度 ($\text{mPa} \cdot \text{s} / 25^{\circ}\text{C}$)		10650	10500	10950	10550	11400

(無機粉末含有樹脂組成物の組成 (重量部))

【0036】

(試験例)

30

作製した各組成物を、 2 mm 厚のガラス基板上へ塗布、乾燥した。乾燥後に最高温度 560°C の条件で焼成し、厚さ $10\text{ }\mu\text{m}$ のガラス層を得た。市販の装置を用いて、得られたガラス層の光線透過率 (直線透過率 (400 、 550 、 700 nm) 全透過率)、表面粗さ (R_a) を測定した。

また、各組成物を 10 mg ずつ量り取り、熱重量分析 (TG) にて 600°C まで昇温し、特に、バインダポリマの主要な熱分解から脱離温度である 250°C 以上での重量減少を比較した。

さらに、各試料を直径 50 mm の容器に深さ 45 mm ずつ取り分け、 40°C の環境に 14 日間放置した後、液面から深さ 5 mm の範囲を金属ヘラ (幅 8 mm) を用いて走査し、液最上部でのガラス粉末の沈降状態を観察した。さらに、容器の底に金属ヘラ (幅 8 mm) を当てて走査し、ガラス粉末の沈降・堆積状態を観察した。

40

以上の評価結果を、まとめて表 3 に示した。

【0037】

【表 3】

項目	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2
直線透過率 (%T)	400 nm	89	88	88	90
	550 nm	90	89	89	91
	700 nm	91	90	90	91
全透過率 (%T)	96	96	96	96	95
表面粗さ	Ra (μm)	0.103	0.116	0.126	0.162
重量減少 (*)	mg (≥250℃)	-0.679	-0.443	-0.255	-0.948
残質量	mg	4.252	4.157	4.138	4.251
液面でのガラス粉末沈降	○ (無し)	○	△	△	×
底面でのガラス粉末沈降	○ (無し)	○	△	△	×

10

【0038】

(*) 重量減少は各試料 10 mg 当りの重量減少 (測定範囲 250～600℃)

ガラス粉末沈降に関する評価は、○：沈降無し、△：沈降の兆候あり、×：明らかな沈降有り、とした。

液面でのガラス粉末沈降は、液面から 5 mm のペーストの透明性を主な評価対象とし、○：変化無し、△：若干のガラス粉末沈降により透明性の上昇が見られる、×：完全にガラス粉末が沈降し透明な樹脂のみとなっている、との基準で判定を行なった。

20

底面でのガラス粉末沈降は、走査後に金属ヘラを引き上げ、特に先端部分におけるガラス粉末の凝集物の有無を主な評価対象とし、

○：凝集物無し、△：凝集物形成の兆候が見られる、×：明らかな凝集物有り、との基準で判定を行なった。

上記のガラス粉末沈降評価では、△までは実用上における特段の困難は伴わないが、×の評価である明らかな沈降・凝集が発生した場合、塗布プロセスにおいて凝集物が塗布面に残留することで、所望の平坦性が得られない。

【0039】

試験の結果、得られたガラス層の光学特性 (直線透過率、全 (光線) 透過率) については全試料が同等の結果であった。このことから、バインダポリマを代替する高粘度有機化合物として、粘度が 10,000～1,000,000 mPa・s (25℃)、かつ、300℃における加熱残分が 0～1 重量%である有機化合物を使用しても、ガラス層の光学特性には影響を及ぼさないことが見出された。

30

表面粗さについては、バインダポリマの減量により、表面がより平滑となる傾向が見出された。このことから、粘度が 10,000～1,000,000 mPa・s (25℃)、かつ、300℃における加熱残分が 0～1 重量%である有機化合物の添加により、表面が平滑な層を形成できることが見出された。

250℃～600℃に加熱した際の重量減少については、バインダポリマの配合量に比例し、ポリマ量が低い試料ほど重量減少は少ない結果となった。

40

以上の結果は、バインダポリマの代替として、粘度が 10,000～1,000,000 mPa・s (25℃)、かつ、300℃における加熱残分が 0～1 重量%である有機化合物が使用可能であること、さらに、得られる無機物層の表面平滑性を向上させることを示すものである。

【0040】

しかし、ガラス粉末沈降の観察結果からは、バインダポリマを完全に省略することは不適であることが見出された。すなわち、バインダポリマを完全に省略し、粘度上昇のために、粘度が 10,000～1,000,000 mPa・s (25℃)、かつ、300℃における加熱残分が 0～1 重量%である有機化合物のみを配合した比較例 2 のみ明らかなガラス粉末の沈降・堆積を示した。このことは、バインダポリマが粘度上昇のみでなく、無

50

機粉末の沈降を防止し、組成物の長期安定性を向上するために重要なものであることを示すものである。

【0041】

この試験例から分かるように、本発明の無機微粒子含有樹脂組成物は、比較例1に記載の従来型の組成物、すなわち、バインダポリマ、有機溶媒、無機粉末のみを用いて作製された組成物が与える無機物層と同等以上の性能を示す無機物層の形成が可能であり、かつ、熱処理時にバインダポリマの熱分解により発生する不定形炭素の発生量が低減可能である。不定形炭素の発生量を低減できることから、その処理コストの低減も可能である。また、比較例2に記載の組成物、すなわちバインダポリマを完全に省略し、粘度が10, 000~1, 000, 000 mPa・s (25℃)、かつ、300℃における加熱残分が0~1重量%である有機化合物のみを粘度上昇のための材料として作製された組成物と比較して、バインダポリマの特徴である無機粉末の沈降防止の能力に優れ、組成物の長期安定性が良好である。

10

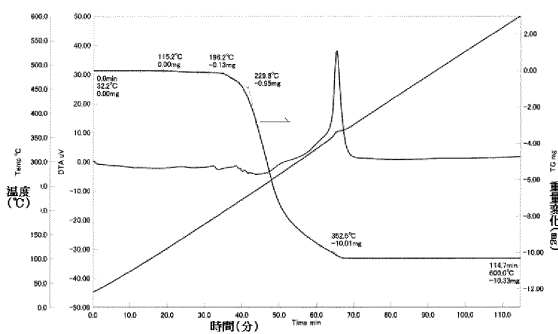
【図面の簡単な説明】

【0042】

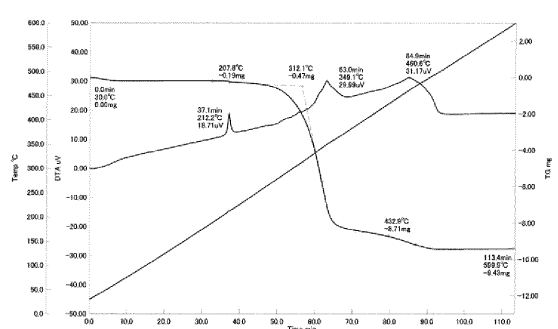
【図1】実施例で用いたアクリル樹脂の熱分解特性図。

【図2】実施例で用いたセルロース誘導体の熱分解特性図。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
C O 3 C	8/16	(2006.01)	C O 3 C	8/16
H O 1 J	11/02	(2006.01)	H O 1 J	11/02
			B	

F ターム(参考) 4G062 AA08 BB01 BB04 BB05 BB06 DA02 DB01 DB02 DC02 DD01
 DE01 DE02 DF01 DF02 EA01 EA10 EB01 EC01 ED01 EE01
 EF01 EG01 FA01 FA10 FB01 FC01 FD01 FE01 FF01 FG01
 FH01 FJ01 FK01 FL01 GA01 GA02 GA10 GB01 GC01 GD01
 GE01 HH01 HH03 HH05 HH07 HH09 HH11 HH13 HH15 HH17
 HH20 JJ01 JJ03 JJ05 JJ07 JJ10 KK01 KK03 KK05 KK07
 KK10 MM05 MM12 MM25 NN32
 4J002 BC121 BG041 BG051 BG061 BG071 CC031 CF001 DA077 DA117 DE097
 DE187 DG017 DG027 DH047 DK007 DL007 EC066 GP00
 5C027 AA01 AA05
 5C028 FF11
 5C040 GC18 GC19 GD07 GD09 GG07 GG09 JA21 KA14 MA23