(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第4642593号
(P4642593)

(45)発行日　平成23年3月2日(2011.3.2)　(24)登録日　平成22年12月10日(2010.12.10)

(51)Int.Cl.			F I		
G03F	7/004	(2006.01)	G03F	7/004	501
C03C	8/14	(2006.01)	C03C	8/14	
G02F	1/1335	(2006.01)	G02F	1/1335	500
G02F	1/1343	(2006.01)	G02F	1/1343	
G02F	1/1345	(2006.01)	G02F	1/1345	

請求項の数 9　(全 13 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2005-233768 (P2005-233768)
(22)出願日　平成17年8月11日 (2005.8.11)
(65)公開番号　特開2007-47610 (P2007-47610A)
(43)公開日　平成19年2月22日 (2007.2.22)
審査請求日　平成20年5月14日 (2008.5.14)

(73)特許権者　000220239
東京応化工業株式会社
神奈川県川崎市中原区中丸子１５０番地
(74)代理人　100106002
弁理士　正林　真之
(72)発明者　城山　泰祐
神奈川県川崎市中原区中丸子１５０番地
東京応化工業株式会社内
(72)発明者　田中　幸彦
神奈川県川崎市中原区中丸子１５０番地
東京応化工業株式会社内
(72)発明者　節田　斉
神奈川県川崎市中原区中丸子１５０番地
東京応化工業株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】機能性パターン形成用感光性樹脂組成物および機能性パターン形成方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

カルボキシル基含有バインダー樹脂（Ａ）、重合性モノマー（Ｂ）、光重合開始剤（Ｃ）、機能性材料（Ｄ）、およびガラスフリット（Ｅ）とを含有してなり、ガラス基板上に塗布後にパターン露光と現像によって形成されたパターンが焼成されることによって、機能性パターンを形成する機能性パターン形成用感光性樹脂組成物であって、

前記ガラスフリット（Ｅ）がV_2O_5を主成分とするガラス材料から構成されていることを特徴とする機能性パターン形成用感光性樹脂組成物。

【請求項２】

前記V_2O_5を主成分とするガラス材料が６００℃未満の軟化点を有することを特徴とする請求項１に記載の機能性パターン形成用感光性樹脂組成物。

【請求項３】

前記V_2O_5を主成分とするガラス材料がV_2O_5、ＺｎＯ、ＢａＯ、TeO_2の４成分系のガラス材料であることを特徴とする請求項１または２に記載の機能性パターン形成用感光性樹脂組成物。

【請求項４】

前記ガラスフリット（Ｅ）の添加量が全固形分１００重量部に対して０．１～７５．０重量部であることを特徴とする請求項１から３のいずれか１項に記載の機能性パターン形成用感光性樹脂組成物。

【請求項５】

前記カルボキシル基を有するバインダー樹脂（Ａ）がアクリル樹脂であり、少なくとも炭素数６以上の環式骨格を有していることを特徴とする請求項１から４のいずれか１項に記載の機能性パターン形成用感光性樹脂組成物。

【請求項６】

前記環式骨格が脂環式骨格であることを特徴とする請求項５に記載の機能性パターン形成用感光性樹脂組成物。

【請求項７】

前記機能性材料（Ｄ）が導電性材料であることを特徴とする請求項１から６のいずれか１項に記載の機能性パターン形成用感光性樹脂組成物。

【請求項８】

前記機能性材料（Ｄ）が遮光性顔料であることを特徴とする請求項１から６のいずれか１項に記載の機能性パターン形成用感光性樹脂組成物。

【請求項９】

請求項１～８のいずれか１項に記載の機能性パターン形成用感光性樹脂組成物をガラス基板上に塗布し、得られた塗膜を所望のパターンに露光し、この露光後の塗膜を現像し、得られた現像パターンを前記ガラス基板の変形を生じない温度範囲で焼成して、機能性パターンを得ることを特徴とする機能性パターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、プラズマディスプレイパネルや液晶表示パネルなどの表示装置における着色パターンや配線パターンなどの機能性パターンをガラス基板上に形成するための機能性パターン形成用感光性樹脂組成物および機能性パターン形成方法に関するものである。

【背景技術】

【０００２】

前記表示装置では、通常の２枚の基板を貼り付けることによって表示パネルが形成される。一方はカラー発色パネルであり、表示面となる。他方は電極配線パネルであり、表示装置の裏面側を構成する。これらパネルでは、基板として主にガラス板が用いられており、前記発色パネルでは、このガラス板の上に下地層などの表面処理膜層が形成され、さらにその上に発光層や液晶層が形成され、それによって発色パネル側のガラス基板が構成されている。この表示側ガラス基板の表面には、カラー表示における混色を避けるためにブラックマトリックスと呼称されている遮光性パターンが積層形成され、さらにその上に保護層が形成されている。一方の電極配線パネルでは、ガラス板の上に下地層が形成され、その上に前記発色層や液晶層の表示画素を発光もしくは駆動するための多数の電極が形成され、それによって、電気配線パネル側のガラス基板が構成されている。この電気配線側のガラス基板の表面には、前記電極に電力を供給するための配線パターンが積層形成され、さらにその上に絶縁保護層（誘電体層）が形成されている。ただし、プラズマディスプレイパネルのように、パネルによっては基板上にブラックマトリックス、配線パターン、誘電体を形成した前面板と、基板上に配線パターン、誘電体、隔壁、蛍光体を形成した背面板に分かれる場合もある。

【０００３】

前記ブラックマトリックスや配線パターンは、ストライプ形状や網目形状にパターン化されており、遮光性顔料や導電性無機粉末などの機能性材料を含有する感光性樹脂組成物をガラス基板上に塗布し、得られた塗膜層をパターン露光、現像、及び焼成することによって形成される。

【０００４】

前記ブラックマトリックスにおける遮光性や配線パターンにおける導電性を、本発明では機能性と呼称し、前記各パターンを機能性パターンと記すこととする。かかる機能性パターンを形成するための感光性樹脂組成物は、樹脂成分、光重合性モノマー成分、光重合開始剤、機能性材料、およびガラスフリット（ガラス粉末）とを含有している。前記ガラ

スフリットは、主に、機能性パターンとガラス基板との密着性を向上させるために、添加されている。

【０００５】

前記機能性パターン形成用感光性樹脂組成物を用いた機能性パターンは、機能性パターン形成用感光性樹脂組成物をガラス基板上に塗布し、得られた塗膜を所望のパターンに露光し、この露光後の塗膜を現像し、得られた現像パターンを焼成することにより形成される。

【０００６】

前述のように、機能性パターンは、感光性樹脂組成物の塗膜にパターン露光を行い、現像し、焼成することにより、形成されている。このような機能性パターンの形成に用いられている感光性樹脂組成物には、前述のリソグラフィー技術を用いたパターン形成方法によって寸法精度の良いパターンを得るために好適な樹脂材料として、カルボキシル基含有樹脂が用いられている。

【０００７】

また、この感光性樹脂組成物には、前述のように、形成する機能性パターンとガラス基板との密着性を向上させるためにガラスフリットが添加されている。このガラスフリットは、現像パターンを焼成した時に溶融する必要があり、焼成温度はガラス基板に変形を生じない低温度（例えば、プラズマディスプレイ用途では６００℃以下）である必要があるため、低融点ガラス材料から構成されている。このような低融点ガラス材料としては、従来、酸化鉛（PbO_2）、酸化ビスマス（Bi_2O_3）、酸化亜鉛（ＺｎＯ）を主成分とする低融点ガラスが用いられている（特許文献１）。

【０００８】

【特許文献１】特許第３５４１１２５号明細書

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【０００９】

前記低融点ガラスは、融点が高い酸化ケイ素（SiO_2）と比べて、融点が低いため６００℃ないしそれ以下の焼成温度でも少なくとも表面が溶融されるので、焼成後のパターンをガラス基板へ確実に結着させることができる。これに対して、酸化ケイ素をガラスフリットに用いると、６００℃の焼成温度では、パターンをガラス基板に結着させることができない。

【００１０】

このように従来の感光性樹脂組成物では、ガラスフリットとして酸化鉛（PbO_2）、酸化ビスマス（Bi_2O_3）、酸化亜鉛（ＺｎＯ）を主成分とする低融点ガラスが用いられているため、焼成により機能性パターンを形成した場合、機能性パターンをガラス基板に確実に結着させることができる。

【００１１】

しかしながら、従来の感光性樹脂組成物を構成している樹脂成分中のカルボキシル基と低融点ガラスとの間で、経時的に反応が生じやすく、反応の結果、感光性樹脂組成物中にゲル状の化合物が生じる。低融点ガラスの構成成分別では、酸化鉛（PbO_2）や酸化亜鉛（ＺｎＯ）が特にカルボキシル基との反応性が高い。一旦、ゲル状の化合物が生じると、その感光性樹脂組成物は、粘度上昇により塗布性が極端に悪くなり、さらに、感光性や現像性、焼成時有機材の分解性にも悪影響が生じる。そのため、ガラスフリットの添加量の制御が難しく、また、調製後にすぐに使用せずに保存した感光性樹脂組成物は、機能性パターンの形成用材料としては、品質的に不適当となってしまう。

【００１２】

すなわち、従来の機能性パターン形成用感光性樹脂組成物は、貯蔵安定性に劣るという問題点を有しており、そのために、成分調整後は、速やかに使用しなければならない。

【００１３】

本発明は、上記事情に鑑みてなされたもので、その課題は、ガラス基板への結着性に優

れた機能性パターンを形成することができ、しかも保存安定性の高い機能性パターン形成用感光性樹脂組成物および機能性パターン形成方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【００１４】

本発明者らは、前記課題を解決するために、鋭意、実験、検討を重ねたところ、下記のような知見を得るに至った。

【００１５】

６００℃以下の温度でも少なくとも部分的に溶融可能であり、しかもカルボキシル基との間でゲル反応を生じにくく、樹脂成分との混和性に優れたガラス材料を探求したところ、五酸化バナジウム（V_2O_5）を主成分としたガラス材料が前記条件を満たすことが確認された。さらに詳しくは、五酸化バナジウム（V_2O_5）を主成分とし、その他の成分としては、酸化亜鉛（ＺｎＯ）、酸化バリウム（ＢａＯ）、酸化テルル（TeO_2）などの含有が可能である。酸化亜鉛（ＺｎＯ）の含有は可能であるが、酸化亜鉛（ＺｎＯ）はカルボキシル基との反応性が高いので、ガラス材料全体量に対して２０質量％以下に含有量を制御する必要がある。このような五酸化バナジウム（V_2O_5）を主成分としたガラス材料は、軟化温度、すなわち、ガラス転移温度を６００℃未満に制御することができ、このガラス材料をガラスフリットとして含有した感光性樹脂組成物は、カルボキシル基含有樹脂成分を含有していても、調製後も経時的にゲル化を起こしにくく、塗布性能や保存安定性を著しく向上させることができる。

【００１６】

本発明は、前記知見に基づいてなされたものである。すなわち、本発明にかかる機能性パターン形成用感光性樹脂組成物は、カルボキシル基含有バインダー樹脂（Ａ）、重合性モノマー（Ｂ）、光重合開始剤（Ｃ）、機能性材料（Ｄ）、およびガラスフリット（Ｅ）とを含有してなり、ガラス基板上に塗布後にパターン露光と現像によって形成されたパターンが焼成されることによって、機能性パターンを形成する機能性パターン形成用感光性樹脂組成物であって、前記ガラスフリット（Ｅ）がV_2O_5を主成分とするガラス材料から構成されていることを特徴とする。

【００１７】

前記V_2O_5を主成分とするガラス材料は、６００℃未満の軟化点を有するように制御可能であり、好ましくは４００℃以下の軟化点を有するように制御される。

【００１８】

前記V_2O_5を主成分とするガラス材料としては、V_2O_5、ＺｎＯ、ＢａＯ、TeO_2の４成分系のガラス材料を用いることができる。

【００１９】

前記ガラスフリット（Ｅ）の添加量としては、感光性樹脂組成物の全固形分１００重量部に対して０．１～７５．０重量部が好適である。０．１重量部以上であれば、ガラス基板への必要な結着性を確保することができ、７５．０重量部未満に制御すれば、感光性樹脂組成物の塗布性を犠牲にすることなく、ガラス基板への結着性をさらに高めることができる。

【００２０】

前記バインダー樹脂（Ａ）としては、次に挙げるモノマーを重合あるいは共重合させたものを用いることができる。すなわち、（メタ）アクリル酸エステル、エチレン性不飽和カルボン酸、その他の共重合可能なモノマーを好適に用いることができ、ベンジルアクリレート、ベンジルメタクリレート、シクロヘキシルアクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、フェノキシエチルアクリレート、フェノキシエチルメタクリレート、フェノキシポリエチレングリコールアクリレート、フェノキシポリエチレングリコールメタクリレート、スチレン、ノニルフェノキシポリエチレングリコールモノアクリレート、ノニルフェノキシポリエチレングリコールモノメタクリレート、ノニルフェノキシポリプロピレンモノアクリレート、ノニルフェノキシポリプロピレンモノメタクリレート、２－ヒドロキシ－３－フェノキシプロピルアクリレート、２－アクリロイロキシエチルフタレート、２

－アクリロイロキシエチル－２－ヒドロキシエチルフタレート、２－メタクリロイロキシエチル－２－ヒドロキシプロピルフタレート、メチルアクリレート、エチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ｎ－プロピルアクリレート、ｎ－プロピルメタクリレート、ｉ－プロピルアクリレート、ｉ－プロピルメタクリレート、ｎ－ブチルアクリレート、ｎ－ブチルメタクリレート、ｉ－ブチルアクリレート、ｉ－ブチルメタクリレート、ｓｅｃ－ブチルアクリレート、ｓｅｃ－ブチルメタクリレート、ｔｅｒｔ－ブチルアクリレート、ｔｅｒｔ－ブチルメタクリレート、２－ヒドロキシエチルアクリレート、２－ヒドロキシエチルメタクリレート、２－ヒドロキシプロピルアクリレート、２－ヒドロキシプロピルメタクリレート、３－ヒドロキシプロピルアクリレート、３－ヒドロキシプロピルメタクリレート、２－ヒドロキシブチルアクリレート、２－ヒドロキシブチルメタクリレート、３－ヒドロキシブチルアクリレート、３－ヒドロキシブチルメタクリレート、４－ヒドロキシブチルアクリレート、４－ヒドロキシブチルメタクリレート、３－エチルヘキシルアクリレート、エチレングリコールモノアクリレート、エチレングリコールモノメタクリレート、グリセロールアクリレート、グリセロールメタクリレート、ジペンタエリトリトールモノアクリレート、ジペンタエリトリトールモノメタクリレート、ジメチルアミノエチルアクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、ケイ皮酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、無水イタコン酸、シトラコン酸、無水シトラコン酸等を挙げることができる。このうち、アクリル酸及びメタクリル酸が好適に用いられる。

【００２１】

その他の共重合可能なモノマーとしては、例えば、前述の（メタ）アクリル酸エステルの例示化合物をフマレートに代えたフマル酸エステル類、マレエートに代えたマレイン酸エステル類、クロトネートに代えたクロトン酸エステル類、イタコネートに代えたイタコン酸エステル類、α－メチルスチレン、ｏ－ビニルトルエン、ｍ－ビニルトルエン、ｐ－ビニルトルエン、ｏ－クロロスチレン、ｍ－クロロスチレン、ｐ－クロロスチレン、ｏ－メトキシスチレン、ｍ－メトキシスチレン、ｐ－メトキシスチレン、酢酸ビニル、酪酸ビニル、プロピオン酸ビニル、アクリルアミド、メタクリルアミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、イソプレン、クロロプレン、３－ブタジエン等を挙げることができる。

【００２２】

上記モノマーを重合して、バインダー樹脂（Ａ）として用いるための重合触媒としては、一般的なラジカル重合開始剤を用いることができ、例えば、２，２’－アゾビスイソブチロニトリル、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－（４－メトキシ－２－ジメチルバレロニトリル）などのアゾ化合物、ベンゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド、ｔｅｒｔ－ブチルペルオキシピバレート、１，１’－ビス－（ｔｅｒｔ－ブチルペルオキシ）シクロヘキサンなどの有機過酸化物及び過酸化水素などを挙げることができる。過酸化物をラジカル重合開始剤に使用する場合、還元剤を組み合わせてレドックス型の開始剤としてもよい。

【００２３】

上記モノマーの重合体・共重合体のほかに、バインダー樹脂（Ａ）としては、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシメチルセルロース、カルボキシエチルセルロース、カルボキシエチルメチルセルロースなどのセルロース誘導体や、さらに、これらセルロース誘導体とエチレン性不飽和カルボン酸や（メタ）アクリレート化合物等との共重合体を用いることができる。

【００２４】

さらに、バインダー樹脂（Ａ）としては、ポリビニルアルコールとブチルアルデヒドとの反応生成物であるポリブチラール樹脂などのポリビニルアルコール類、δ－バレロラクトン、ε－カプロラクトン、β－プロピオラクトン、α－メチル－β－プロピオラクトン、β－メチル－β－プロピオラクトン、α－メチル－β－プロピオラクトン、β－メチル

－β－プロピオラクトン、α，α－ジメチル－β－プロピオラクトン、β，β－ジメチル－β－プロピオラクトンなどのラクトン類が開環重合したポリエステル類、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ネオペンチルグリコール等のアルキレングリコール単独または二種以上のジオール類と、マレイン酸、フマル酸、グルタル酸、アジピン酸などのジカルボン酸類との縮合反応で得られたポリエステル類、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ポリペンタメチレングリコールなどのポリエーテル類、ビスフェノールＡ、ヒドロキノン、ジヒドロキシシクロヘキサン等のジオール類と、ジフェニルカーボネート、ホスゲン、無水コハク酸等のカルボニル化合物との反応生成物であるポリカーボネート類が挙げられる。以上のバインダー樹脂（Ａ）は単独でも、また２種以上での混合物でも使用できる。

【００２５】

本発明の感光性樹脂組成物においては、前記バインダー樹脂（Ａ）の中でも、特に炭素数６以上の環式骨格とカルボキシル基を有するアクリル樹脂が好ましい。

【００２６】

かかるアクリル樹脂としては、「環式骨格含有(メタ)アクリレート、あるいはスチレン」と、「(メタ)アクリル酸などのカルボキシル基含有(メタ)アクリレート」とを有するモノマー類を重合あるいは共重合させたものである。環式骨格としては、特に脂環式骨格であることが好ましい。

【００２７】

前記環式骨格含有（メタ）アクリレートは、(メタ)アクリル酸エステルから誘導される構成単位であって、カルボキシ基の水素原子が環式基で置換される。この環式基としては、ベンゼンから１個以上の水素原子を除いた基など芳香族性を持つ単環式基または多環式基及び、脂肪族環式基などを例示できる。

【００２８】

前記脂肪族環式基を有する（メタ）アクリレート、すなわち脂環式骨格含有(メタ)アクリレートは、(メタ)アクリル酸エステルから誘導される構成単位であって、カルボキシ基に由来するカルボニルオキシ基（-Ｃ（Ｏ）-Ｏ-）の末端の酸素原子に、脂肪族環式基が結合している構造を有する。

【００２９】

前記脂肪族環式基は、その環骨格上に置換基を有していてもよいし、有していなくてもよい。

【００３０】

また、本発明において、「脂肪族」とは、芳香族に対する相対的な概念であって、芳香族性を持たない基、化合物等を意味するものと定義する。「脂肪族環式基」は、芳香族性を持たない単環式基または多環式基であることを示す。

【００３１】

本発明における「脂肪族環式基」の置換基を除いた基本の環の構造は、炭素および水素からなる基（炭化水素基）であることに限定はされないが、炭化水素基であることが好ましい。また、「炭化水素基」は飽和または不飽和のいずれでもよいが、通常は飽和であることが好ましい。好ましくは多環式基である。

【００３２】

このような脂肪族環式基の具体例としては、例えば、モノシクロアルカン、ビシクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカンなどのポリシクロアルカンから１個以上の水素原子を除いた基などを例示できる。具体的には、シクロペンタン、シクロヘキサン等のモノシクロアルカンや、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカンなどのポリシクロアルカンから１個以上の水素原子を除いた基などが挙げられる。特に、シクロペンタンから１個以上の水素原子を除いた基（さらに置換基を有していてもよい）が好ましい。

【００３３】

前記脂肪族環式基がその環骨格上に置換基を有する場合、該置換基の例としては、水酸基、カルボキシ基、シアノ基、酸素原子（＝Ｏ）等の極性基や、炭素数１～４の直鎖または分岐状の低級アルキル基が挙げられる。

【００３４】

前記環骨格上に置換基を有する場合、前記極性基および／または前記低級アルキル基を有することが好ましい。極性基としては特に酸素原子（＝Ｏ）が好ましい。

【００３５】

前述のバインダー樹脂の構造により、本発明の感光性樹脂組成物は、その露光時の硬化不足を補い、充分な硬化性能を得ることができる。

【００３６】

本発明の感光性樹脂組成物を構成する重合性モノマー（Ｂ）としては、前述のバインダー樹脂（Ａ）を得るためのモノマーを挙げることができる。

【００３７】

本発明で用いる光重合開始剤（Ｃ）としては、例えば、１－ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、２，２－ジメトキシ－１，２－ジフェニルエタン－１－オン、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、２－ヒドロキシ－２－メチル－１－フェニルプロパン－１－オン、２，４，６－トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、１－［４－（２－ヒドロキシエトキシ）フェニル］－２－ヒドロキシ－２－メチル－１－プロパン－１－オン、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－ジメチルチオキサントン、３，３－ジメチル－４－メトキシベンゾフェノン、ベンゾフェノン、１－クロロ－４－プロポキシチオキサントン、１－（４－イソプロピルフェニル）－２－ヒドロキシ－２－メチルプロパン－１－オン、１－（４－ドデシルフェニル）－２－ヒドロキシ－２－メチルプロパン－１－オン、４－ベンゾイル－４‘－メチルジメチルスルフィド、４－ジメチルアミノ安息香酸、４－ジメチルアミノ安息香酸メチル、４－ジメチルアミノ安息香酸エチル、４－ジメチルアミノ安息香酸ブチル、４－ジメチルアミノ安息香酸－２－エチルヘキシル、４－ジメチルアミノ安息香酸－２－イソアミル、２，２－ジエトキシアセトフェノン、ベンジルジメチルケタール、ベンジル－β－メトキシエチルアセタール、１－フェニル－１，２－プロパンジオン－２－(ｏ－エトキシカルボニル）オキシム、ｏ－ベンゾイル安息香酸メチル、ビス（４－ジメチルアミノフェニル） ケトン、４，４’－ビスジエチルアミノベンゾフェノン、４，４‘－ジクロロベンゾフェノン、ベンジル、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、ベンゾイン－ｎ－ブチルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンゾインブチルエーテル、ｐ－ジメチルアミノアセトフェノン、ｐ－ｔｅｒｔ－ブチルトリクロロアセトフェノン、ｐ－ｔｅｒｔ－ブチルジクロロアセトフェノン、チオキサントン、２－メチルチオキサントン、２－イソプロピルチオキサントン、ジベンゾスベロン、α，α－ジクロロ－４－フェノキシアセトフェノン、ペンチル－４－ジメチルアミノベンゾエート、９－フェニルアクリジン、１，７－ビス－（９－アクリジニル）ヘプタン、１，５－ビス－（９－アクリジニル）ペンタン、１，３－ビス－（９－アクリジニル）プロパン等を挙げることができる。これらの光重合開始剤は単独でも２種以上を組み合わせてもよい。

【００３８】

前記機能性材料（Ｄ）としては、特に限定はなく、形成しようとする無機被膜のパターンの種類に応じて、導電性、絶縁性（誘電性）、光吸収性、蛍光性、基板密着性向上などの性質を示す材料が用いられる。この機能性材料は、感光性樹脂組成物が露光光源に対して必要な透明性を満たすものであれば、特に限定されない。例えば、セラミックス（コーディライト等）、金属等を用いることができる。具体的には、酸化コバルト、酸化鉄、酸化クロム、酸化ニッケル、酸化銅、酸化マンガン、酸化ネオジウム、酸化バナジウム、酸化セリウムチペークイエロー、酸化カドミウム、酸化ルテニウム、シリカ、マグネシア、スピネルなどＮａ、Ｋ、Ｍｇ、Ｃａ、Ｂａ、Ｔｉ、Ｚｒ、Ａｌ等の各酸化物、ＺｎＯ：Ｚ

n、$Zn_3(PO_4)_2$：Mn、Y_2SiO_5：Ce、$CaWO_4$：Pb、$BaMgAl_{14}O_{23}$：Eu、ZnS：（Ag，Cd）、Y_2O_3：Eu、Y_2SiO_5：Eu、$Y_3Al_5O_{12}$：Eu、YBO_3：Eu、（Y，Gd）BO_3：Eu、$GdBO_3$：Eu、ScB_3：Eu、$LuBO_3$：Eu、Zn_2SiO_4：Mn、$BaAl_{12}O_{19}$：Mn、$SrAl_{13}O_{19}$：Mn、$CaAl_{12}O_{19}$：Mn、YBO_3：Tb、$BaMgAl_{14}O_{23}$：Mn、$LuBO_3$：Tb、GdBO：Tb、$ScBO_3$：Tb、$Sr_6Si_3O_3Cl_4$：Eu、ZnS：（Cu，Al）、ZnS：Ag、Y_2O_2S：Eu、ZnS：Zn、（Y，Cd）BO_3：Eu、$BaMgAl_{12}O_{23}$：Eu等の蛍光体粉末、鉄、ニッケル、パラジウム、タングステン、銅、アルミニウム、銀、金、白金等の金属粉末等が挙げられる。特にガラス、セラミックス等が透明性に優れるため好ましい。前記機能性材料が酸化ケイ素、酸化アルミニウムまたは酸化チタンを含有すると濁りが生じ、光線透過率が低下するので、それらの成分を含まない材料が望ましい。これらの機能性材料（無機粉末）は使用する隔壁、電極、抵抗体、誘電体、蛍光体、カラーフィルター、ブラックマトリックスに好適なものを適宜選択して用いるのがよい。

【００３９】

前記無機粉末を機能性から検討した場合、導電性を有する材料としては、従来から知られているようなAg、Cu、Ni、Au、Pd、Al、Ir、Ru、Rh、Re、Os、およびPt等の導電性金属粉末、またはこれらの導電性金属酸化物粉末が挙げられる。これらは単独、合金または混合粉末としたものを使用することができる。

【００４０】

また、無機粉末として、絶縁性（誘電性）を有する材料としては、例えば、セラミック固体の微粒子が適用できる。酸化物系セラミックとしては、アルミナ、酸化チタン、チタン酸バリウム、フエライト、イツトリア、ジルコニア、ムライト等が挙げられる。また、炭化物系セラミックとしては、炭化珪素、炭化タングステン、炭化ジルコニウム、炭化チタン、炭化タンタル等が挙げられる。また、窒化物系セラミックとしては、窒化珪素、窒化硼素、窒化アルミニウム、窒化ジルコニウム、窒化チタン等が挙げられる。また、硼化物系セラミックとしては、硼化アルミニウム、硼化チタン、硼化ジルコニウム、硼化タンタル、硼化タングステン等が挙げられる。また、水酸化物系セラミックとしては、水酸化アルミニウム等が挙げられる。

【００４１】

また、光吸収性を有する無機粉末材料としては、カーボンブラック、カーボンリファインドおよびカーボンナノチューブのような炭素系顔料の他、鉄黒、コバルトブルー、酸化亜鉛、酸化チタンおよび酸化クロムのような金属酸化物顔料、硫化亜鉛のような硫化物顔料、フタロシアニン系顔料、金属の硫酸塩、炭酸塩、ケイ酸塩およびリン酸塩、ならびにアルミ末、ブロンズ末、亜鉛末を例示することができる。また有機顔料としては、例えば、ナフトールグリーンBのようなニトロソ顔料、ニトロ顔料、ボルドー１０B、レーキレッド４Rおよびクロモフタールレッドのようなアゾもしくはアゾレーキ顔料、ピーコックブルーレーキおよびローダミンレーキのようなレーキ顔料、フタロシアニンブルーのようなフタロシアニン顔料、チオインジゴレッドおよびインダトロンブルーのようなスレン顔料、キナクリドン顔料、キナクリジン顔料、ならびにイソインドリノン顔料を挙げることができる。かかる顔料に加えて、吸光性を高めるために染料を同時に具備してもかまわない。

【００４２】

また、蛍光性を有する材料としては、無機もしくは有機蛍光発光化合物のいずれをも用いることができる。無機蛍光発光化合物としては、ZnS：Ag、$MgWO_4$、$CaWO_4$、（Ca，Zn）$(PO_4)_2$：Ti^+、$Ba_2P_2O_7$：Ti、$BaSi_2O_5$：Pb^{2+}、$Sr_2P_2O_7$：Sn^{2+}、$SrFB_2O_{35}$：Eu^{2+}、$MgAl_{16}O_{27}$：Eu^{2+}、タングステン酸塩、イオウ酸塩のような無機酸塩類を例示することができる。また、有機蛍光発光化合物としては、アクリジンオレンジ、アミノアクリジン、キナクリン、アニリノナフタレンスルホン酸誘導体、アンスロイルオキシステアリン酸、オーラミンO、クロロテトラサイ

クリン、メロシアニン、１，１’－ジヘキシル－２，２’－オキサカルボシアニンのようなシアニン系色素、ダンシルスルホアミド、ダンシルコリン、ダンシルガラクシド、ダンシルトリジン、ダンシルクロリドのようなダンシルクロライド誘導体、ジフェニルヘキサトリエン、エオシン、ε－アデノシン、エチジウムブロミド、フルオレセイン、フォーマイシン、４－ベンゾイルアミド－４’－アミノスチルベン－２，２’－スルホン酸、β－ナフチル３リン酸、オキソノール色素、パリナリン酸誘導体、ペリレン、Ｎ－フェニルナフチルアミン、ピレン、サフラニンＯ，フルオレスカミン、フルオレセインイソシアネート、７－クロロニトロベンゾ－２－オキサ－１，３－ジアゾル、ダンシルアジリジン、５－（ヨードアセトアミドエチル）アミノナフタレン－１－スルホン酸、５－ヨードアセトアミドフルオレセイン、Ｎ－（１－アニリノナフチル４）マレイミド、Ｎ－（７－ジメチル－４－メチルクマニル）マレイミド、Ｎ－（３－ピレン）マレイミド、エオシン－５－ヨードアセトアミド、フルオレセインマーキュリーアセテート、２－[４’－（２”－ヨードアセトアミド）]アミノナフタレン－６－スルホン酸、エオシン、ローダミン誘導体等が挙げられる。

【００４３】

本発明において、機能性材料（Ｄ）は、該感光性樹脂組成物の固形組成分に対して、１０．０～９０．０重量％の範囲で用いることがパターン形成上好ましい。また、導電性金属粉末の場合、その平均粒子径は０．５～２５μｍが好ましい。

【００４４】

前記機能性材料（Ｄ）は、粉末形態が好ましく、粉末としては、球状であることが好ましい。球状であれば、表面平滑性の良い塗膜を形成することが容易になり、現像パターンの再現性も良い。

【００４５】

本発明の感光性樹脂組成物は、さらに必要に応じて、シリコーン系、アクリル系等の消泡・レベリング剤、皮膜の密着性向上のためのシランカップリング剤、等の他の添加剤を配合することもできる。さらにまた、必要に応じて、導電性金属粉の酸化を防止するための公知慣用の酸化防止剤や、保存時の熱的安定性を向上させるための熱重合禁止剤を添加することもできる。

【００４６】

本発明の感光性樹脂組成物は、予めフィルム状に成膜されている場合には基板上にラミネートすればよいが、ペースト状組成物の場合、スクリーン印刷法、バーコーター、ブレードコーターなど適宜の塗布方法で基板、例えばＰＤＰの前面基板となるガラス基板に塗布し、次いで指触乾燥性を得るために熱風循環式乾燥炉、遠赤外線乾燥炉等で例えば約６０～１２０℃で５～４０分程度乾燥させて有機溶剤を蒸発させ、タックフリーの塗膜を得る。その後、選択的露光、現像、焼成を行って所定のパターンの電極回路を形成する。

【００４７】

露光工程としては、所定の露光パターンを有するネガマスクを用いた接触露光及び非接触露光が可能であるが、解像度の点からは接触露光が好ましい。露光光源としては、ハロゲンランプ、高圧水銀灯、レーザー光、メタルハライドランプ、ブラックランプ、無電極ランプなどが使用される。露光量としては５０～１０００ｍＪ／ｃｍ^2 程度が好ましい。

【００４８】

現像工程としては、スプレー法、浸漬法等が用いられる。現像液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、珪酸ナトリウムなどの金属アルカリ水溶液や、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンなどのアミン水溶液、特に約１．５重量％以下の濃度の希アルカリ水溶液が好適に用いられるが、組成物中のカルボキシル基含有樹脂のカルボキシル基がケン化され、未硬化部（未露光部）が除去されればよく、上記のような現像液に限定されるものではない。また、現像後に不要な現像液の除去のため、水洗や酸中和を行うことが好ましい。

【００４９】

焼成工程においては、現像後の基板を空気中又は窒素雰囲気下で約４００～６００℃の

加熱処理を行い、所望の導体パターンを形成する。またこの時、焼成工程の前段階として、約３００～５００℃に加熱してその温度で所定時間保持し、有機物を除去する工程を入れることが好ましい。

【００５０】

また、本発明にかかる機能性パターン形成方法は、前記機能性パターン形成用感光性樹脂組成物をガラス基板上に塗布し、得られた塗膜を所望のパターンに露光し、この露光後の塗膜を現像し、得られた現像パターンを前記ガラス基板の変形を生じない温度範囲で焼成して、機能性パターンを得ることを特徴とする。

【００５１】

本発明の機能性パターン形成方法では、感光性樹脂組成物の塗布方法は特に限定されない。感光性樹脂組成物液の粘度やレオロジーをコントロールすることで、様々な塗工方法に対応することができる。また、機能性材料やガラスフリットなどの無機材料粒子が均一に系内に分散されるように、分散剤を使用することもできる。

【発明の効果】

【００５２】

本発明にかかる機能性パターン形成用感光性樹脂組成物は、カルボキシル基含有バインダー樹脂（Ａ）、重合性モノマー（Ｂ）、光重合開始剤（Ｃ）、機能性材料（Ｄ）、およびガラスフリット（Ｅ）とを含有してなり、ガラス基板上に塗布後にパターン露光と現像によって形成されたパターンが焼成されることによって、機能性パターンを形成する機能性パターン形成用感光性樹脂組成物であって、前記ガラスフリット（Ｅ）がV_2O_5を主成分とするガラス材料から構成されていることを特徴とするものである。したがって、本発明の感光性樹脂組成物は、経時的にゲル化を生じにくく、保存安定性、塗膜形成性に優れており、本発明にかかる感光性樹脂組成物を用いて、リソグラフィー技術により、ガラス基板への結着性に優れた機能性パターンを容易に形成することが可能となる。

【発明を実施するための最良の形態】

【００５３】

以下に、本発明にかかる機能性パターン形成用感光性樹脂組成物および機能性パターン形成方法の実施例を説明する。なお、以下に示す実施例は、本発明を好適に説明するための例示に過ぎず、なんら本発明を限定するものではない。

【００５４】

（実施例１、２）

本発明に係る感光性樹脂組成物を、以下の手順により、調製した。この感光性樹脂組成物の保存安定性を、調製後２日間放置した後のゲル化の有無によって評価した。

（１）　表１に記載の（Ａ）～（Ｆ）成分を所定量加え、これを３本ロールミルにて、分散、混練した。

（２）　調製された感光性樹脂組成物を、ガラス上に塗布した。塗布は、アプリケーターを用いて、乾燥後２０μｍとなるように行った。

（３）　続いて、照射線幅１００μｍとなるネガマスクを介して露光を行った。光源に超高圧水銀灯を用いて、ｉ線を４００ｍＪ／ｃｍ^{2}の露光量照射した。

（４）　露光後、０．３％炭酸ナトリウム（３０℃）を現像液として、スプレー法にて現像を行った。その後、純水にて洗浄した。

（５）　得られたレジストパターン（現像パターン：線幅１００μｍ）を、焼成炉内で６００℃で３０分間放置することによって、焼成を行った。得られた電極パターン（機能性パターン）を走査型顕微鏡（ＳＥＭ）で観察して、現像残渣の有無や、パターン形状を評価した。各評価結果を表１に示した。

【００５５】

【表１】

（表１）

組成物		実施例１	実施例２
(A)バインダー樹脂	Ｍ－１５(分子量５．５万)	１００	１００
(B)重合性モノマー	ＮＫエステルＴＭＰＴ	５０	５０
(C)光重合開始剤	ＩＲＧＡＣＵＲＥ９０７	５	５
	ＫＡＹＡＣＵＲＥ ＤＥＴＸ－Ｓ	１	１
(D)機能性材料	Ｓ－４００－２（銀粒子）	６００	６００
(E)ガラスフリット	ＹＥＶ８－３０１０	６	３００
(F)溶剤	ソルフィット１００	１００	１００
２日放置後のゲル化		なし	なし
現像性（残渣の発生）		なし	なし

M-15：東亜合成社製アクリル樹脂、組成　メタクリル酸メチル50wt%/メタクリル酸イソブチル25wt%/メタクリル酸25wt%

NKエステルTMPT：新中村化学製モノマー、トリメチロールプロパントリメタクリレート

S-400-2：大研化学製銀粒子、球状、Ｄ５０　2.8μｍ、タップ密度4.65g/cm3

IRGACURE907：チバスペシャリティケミカルズ製ラジカル重合開始剤

KAYACURE DETX-S：日本化薬社製ラジカル重合開始剤

YEV8-3010：ヤマト電子株式会社製、V_2O_5-ZnO-BaO-TeO_2系ガラス、軟化点370℃

ソルフィット：3-メトキシ-3-メチルブタノール

【００５６】

（比較例１～３）

表２に示す組成によって、前記実施例と同様にして配線パターンを形成し、同様の評価を行った。その結果を表２に示す。

【００５７】

【表２】

（表２）

組成物		比較例１	比較例２	比較例３
(A)バインダー樹脂	Ｍ－１５(分子量５．５万)	１００	１００	１００
(B)重合性モノマー	ＮＫエステルＴＭＰＴ	５０	５０	５０
(C)光重合開始剤	ＩＲＧＡＣＵＲＥ９０７	５	５	５
	ＫＡＹＡＣＵＲＥ ＤＥＴＸ－Ｓ	１	１	１
(D)機能性材料	Ｓ－４００－２（銀粒子）	６００	６００	６００
(E)ガラスフリット	ＤＬ－２１０	６		
	ＧＡ－９		６	
	ＧＡ－１２			６
(F)溶剤	ソルフィット１００	１００	１００	１００
２日放置後のゲル化		なし	ゲル化	ゲル化
現像性（残渣の発生）		あり	あり	あり

M-15：東亜合成社製アクリル樹脂、組成　メタクリル酸メチル50wt%/メタクリル酸イソブチル25wt%/メタクリル酸25wt%

NKエステルTMPT：新中村化学製モノマー、トリメチロールプロパントリメタクリレート

S-400-2：大研化学製銀粒子、球状、Ｄ５０　2.8μｍ、タップ密度4.65g/cm3

IRGACURE907：チバスペシャリティケミカルズ製ラジカル重合開始剤

KAYACURE DETX-S：日本化薬社製ラジカル重合開始剤

DL-210：日本電気硝子株式会社製、Bi_2O_3-ZnO-SiO_2-B_2O_3系ガラス、軟化点550℃

GA-9：日本電気硝子株式会社製、PbO_2- SiO_2-B_2O_3系ガラス、軟化点430℃

GA-12：日本電気硝子株式会社製、ZnO-Na_2O- B_2O_3系ガラス、軟化点560℃

ソルフィット：3-メトキシ-3-メチルブタノール

【００５８】

前記表１および表２に示すように、本発明の実施例の感光性樹脂組成物は、樹脂成分に含まれるカルボキシル基と反応性の低い五酸化バナジウムを主成分としたガラスフリットが用いられているため、経時的にゲル化しにくく、保存安定性が高いことが、分かる。また、実施例の感光性樹脂組成物は塗布性が良好に維持されることから、その現像後のパターンには残渣が生じにくいことも確認できる。これに対して、比較例２，３ではゲル化が生じ、しかも現像残渣も発生しており、比較例１では、２日間ではゲル化が生じなかったものの、一部ゲル化が生じているためか、現像残渣の発生が確認された。

【産業上の利用可能性】

【００５９】

以上説明したように、本発明にかかる機能性パターン形成用感光性樹脂組成物は、樹脂成分に含まれるカルボキシル基と反応性の低いガラスフリットが用いられているため、保存安定性が高く、経時的にも塗布性能を良好に維持することができ、そのためにガラスフリットの添加量制御に高い自由度を有することができる。したがって、本発明にかかる感光性樹脂組成物を用いて機能性パターンを形成すれば、パターン形状およびガラス基板への結着性に優れた機能性パターンを得ることができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ＦＩ
Ｇ０３Ｆ 7/40 (2006.01) Ｇ０３Ｆ 7/40 ５０１

審査官 大瀧 真理

(56)参考文献 特開平１０－２７３３３８（ＪＰ，Ａ）
特開２０００－０４８６４５（ＪＰ，Ａ）
特開２００４－２５０２７６（ＪＰ，Ａ）
特開２０００－３１９５４８（ＪＰ，Ａ）
特開２００３－３３０１６４（ＪＰ，Ａ）
特開２００３－１３１３６５（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｇ０３Ｆ ７／００４ － ７／４０