

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3565632号
(P3565632)

(45) 発行日 平成16年9月15日(2004.9.15)

(24) 登録日 平成16年6月18日(2004.6.18)

(51) Int.Cl.⁷C08F 2/48
C08F 2/44

F I

C08F 2/48
C08F 2/44

C

請求項の数 3 (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平7-259527
 (22) 出願日 平成7年9月13日(1995.9.13)
 (65) 公開番号 特開平9-77813
 (43) 公開日 平成9年3月25日(1997.3.25)
 審査請求日 平成14年8月5日(2002.8.5)

(73) 特許権者 000004086
 日本化薬株式会社
 東京都千代田区富士見1丁目11番2号
 (72) 発明者 樋之口 和彦
 埼玉県川口市朝日1-17-2
 (72) 発明者 森 哲
 埼玉県与野市上落台1039
 (72) 発明者 横島 実
 茨城県取手市井野2291

審査官 ▲吉▼澤 英一

(56) 参考文献 特開平09-061996(JP, A)
 特開平05-209139(JP, A)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 樹脂組成物及びその硬化物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ポリエーテル系化合物、ポリエステル系化合物及び/又は(メタ)アクリレート系ポリマーから選択される非反応性ポリマー類(A)、多塩基酸とヒドロキシ基含有アクリレートとの反応物(B)希釈剤(C)光重合開始剤(D)、金属粉又は金属酸化物(E)を含有する事を特徴とする樹脂組成物。

【請求項2】

抵抗体用パターン、回路パターン又は蛍光体パターン用の請求項1の樹脂組成物。

【請求項3】

請求項1及び2記載の樹脂組成物の硬化物。

【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等の抵抗体パターン、回路パターン又は蛍光体パターン製造工程等において好適に用いられ、紫外線による露光及び弱アルカリ水溶液又は水による現像後に400~1000で焼成することにより電流を安定的に流す為の良好な抵抗体パターン、優れた導電性を有する回路パターン又は蛍光体パターンを形成する樹脂組成物及びその硬化物に関する。

【0002】

【従来の技術】

10

20

従来より抵抗体ペースト（抵抗体をペースト状にした物）、導体ペースト（銅粉、銀粉等の導電物質をペースト状にした物）又は蛍光体ペースト（蛍光体をペースト状にしたもの）としては印刷方式、例えばスクリーン印刷等によりパターンを印刷し次いで焼成する事により抵抗体パターン、回路パターン又は蛍光体パターンを形成するものが知られている。しかし、これらは近年の抵抗体パターン、回路パターン又は蛍光体パターンの高密度化には対応できない。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記の欠点を改良し、細密なパターン作成が可能で紫外線で硬化後、弱アルカリ水溶液又は水で現像し、抵抗体パターン、回路パターン又は蛍光体パターンを形成し、
10 焼成後、安定的に電流を流させる抵抗体パターン、優れた導電性を有する回路パターン又は蛍光体パターンを形成する。樹脂組成物及びその硬化物を提供する。

【0004】

【課題を解決するための手段】

本発明はポリエーテル系化合物、ポリエステル系化合物及び／又は（メタ）アクリレート系ポリマーから選択される非反応性ポリマー類（A）、多塩基酸とヒドロキシ基含有アクリレート（B）希釈剤（C）光重合開始剤（D）、金属粉又は金属酸化物粉（E）を含有する事を特徴とする樹脂組成物、特に抵抗体パターン用樹脂組成物、回路パターン用樹脂組成物、蛍光体パターン用樹脂組成物及びその硬化物に関する。

【0005】

【発明の実施の形態】

以下本発明を詳細に説明する。

本発明で用いる非反応性ポリマー類（A）の具体例としては、ポリエーテル系化合物、例えば、エチレンオキシドの開環重合により合成されるポリ（エチレンオキシド）のポリマー（分子量5～500万）、エチレングリコール、プロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、トリメチロールプロパン、フェノール、クレゾール等の水酸基を有する化合物にエチレンオキシドを縮合開環重合させて得られるポリエチレングリコール系ポリマー等、ポリエステル系化合物、例えば、上記ポリエーテル系化合物、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、トリメチロールプロパン等のアルコール類とコ
30 ハク酸、マレイン酸、アジピン酸、イタコン酸、フタル酸、イソフタル酸、テトラヒドロフタル酸等の多塩基酸あるいはその無水物との反応物、あるいは、前記アルコール類とε-カプロラクトンとの反応物等、（メタ）アクリレート系ポリマー、例えば（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリル酸メチルエステル、（メタ）アクリル酸エチルエステル、（メタ）アクリル酸ブチルエステル、（メタ）アクリル酸2-エチルヘキシルエステル、（メタ）アクリル酸ベンジルエステル、（メタ）アクリル酸フェニルエステル、グリシジル（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート等のモノマー類の一種又は二種以上からなる重合物あるいは、上記のモノマー類に更にスチレン、p-ヒドロキシ-スチレン、α-メチルスチレン等を成分として含んでなる重合物等を挙げることができる。これら非反応性ポリマー類は、1種又は2種以上
40 を混合して用いることができる。

【0006】

（B）成分の具体例としては無水フタル酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、無水テトラヒドロフタル酸、無水フマル酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸等の2塩基酸と2-ヒドロキシエチルアクリレート、もしくは2-ヒドロキシエチルメタクリレートとの反応物等が挙げることができる。製法としては2塩基酸の酸無水物と等モルの2-ヒドロキシエチルアクリレートもしくは2-ヒドロキシエチルメタクリレート等を仕込みトリエチルアミン等の触媒を500ppm添加し、80℃で2～3時間攪拌反応させることにより合成できる。

【0007】

10

20

30

40

50

(C)成分の具体例としては、例えば、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ(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、スチレン、 α -アルキルスチレン、カルビトール(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸などのモノ(メタ)アクリレート類、エチレングリコール(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、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンポリプロポキシ(メタ)アクリレート、グリセリンポリプロポキシ(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、ジトリメチロールプロパンテトラ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールポリプロポキシテトラ(メタ)アクリレート等の多感能(メタ)アクリレート等の反応性希釈剤(B-1)、エチレングリコールモノアルキルエーテル類、エチレングリコールジアルキルエーテル類、ジエチレングリコールジアルキルエーテル類、プロピレングリコールモノアルキルエーテル類、ジプロピレングリコールジアルキルエーテル類、プロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、エチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、ジエチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、エチレングリコールモノアリールエーテル類、ジエチレングリコールモノアリールエーテル類、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のケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類、トルエン、キシレン、ベンジルアルコール等の芳香族炭化水素類、ソルベントナフサ類、プロピレンカーボネート等の有機溶剤類(B-2)等を挙げることができる。

【0008】

(D)成分の具体例としては、例えば、2,4-ジエチルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、イソプロピルチオキサントン、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-1,2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル-1-ブタノン、4-ベンゾイル4'-メチルジフェニルスルフィド、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、ミヒラーズケトン、ベンジルジメチルケタール、を挙げる事ができる。又、これら光重合開始剤(D)とアミン類などの光重合促進剤との併用することもできる。

アミン類などの光重合促進剤としては、例えば、2-ジメチルアミノエチルベンゾエート、ジメチルアミノアセトフェノン、p-ジメチルアミノ安息香酸エチル、p-ジメチルアミノ安息香酸イソアミルなどを挙げることができる。

【0009】

(E)成分の具体例としては好ましくは粒径が $10\mu\text{m}$ 以下の酸化ルテニウム(Lu_2O_3)、酸化イットリウム(Y_2O_3)、酸化ユーロピウム(EuO_3)、酸化サマリウム(Sm_2O_3)、酸化セリウム(CeO_2)、酸化ランタン(La_2O_3)、酸化プラセオジム(Pr_6O_{11})、酸化ネオジム(Nd_2O_3)、酸化ガドリニウム(Gd_2O_3)、酸化テルビウム(Tb_4O_7)、酸化ジスプロシウム(Dy_2O_3)、酸化ホルミウム(Ho_2O_3)、酸化エルビウム(Er_2O_3)、酸化ツリウム(Tm_2O_3)等の金属酸化物、銅粉、銀粉、パラジウム粉、銀とパラジウムの混合粉、表面処理された金粉、ランタン(La)、セリウム(Ce)、サマリウム(Sm)、プラセオジム(Pr)、ネオジム(Nd)、プロメチウム(Pm)、ユウロピウム(Eu)、ガドリニウム(Gd)、テルビウム(Tb)、ジスプロシウム(Dy)、ホルミウム(Ho)、ツリウム(Tm)、エルビウム(Er)、ルテニウム(Lu)、イットリウム(Y)スカンジウム(Sc)等の金属粉を挙げる事ができる。これらが有する特性により、抵抗体用組成物、回路用組成物、蛍光体用組成物等に応用することができる。

【0010】

本発明の樹脂組成物は(A)(B)(C:C-1, C-2)(D)及び(E)成分を溶解、混合、混練することにより調整することができる。

本発明の樹脂組成物中、各成分の使用割合は以下のようにすることができる(%は重量%)。

10

20

30

40

50

(A)成分 + (B)成分 + (C - 1)成分 + (D)成分を合計した使用量は組成物に対し5 ~ 60%が好ましく特に好ましくは10 ~ 40%であり(E)成分の使用量は40% ~ 95%が好ましく特に好ましくは60 ~ 90%である。(A) + (B) + (C - 1) + (D)の合計の量の中に占める各成分の好ましい使用量は以下の通りになる。すなわち(A)成分の使用量は50% ~ 90%、(B)成分の使用量は5 ~ 40%(C - 1)成分の使用量は、0.5 ~ 30%(D)成分の使用量は、5 ~ 30%である。有機溶剤(C - 2)の使用量は、本説明の組成物を使用するために適当な粘度調整等の目的のために任意の割合で使用することができる。

【0011】

本発明の樹脂組成物には、その性能を阻害しない範囲で、レベリング剤、消泡剤、重合禁止剤、ワックス類非反応性ポリマー、ガラスビーズ、あるいはエポキシ(メタ)アクリレート、ウレタン(メタ)アクリレート、ポリエステル(メタ)アクリレート、エポキシ(メタ)アクリレート等を使用する事もできる。

本発明の樹脂組成物は、前述のように抵抗体用組成物、回路用組成物、蛍光体用組成物として用いることができ、これらは、スクリーン印刷、ロールコート、カーテンフローコート、スプレーコート等の方法により、ガラス、セラミック基板等の基板上の全面に印刷塗布される。印刷塗布後、必要に応じて遠赤外線または温風により50 ~ 250 程度にプリベークされ有機溶剤が除去され、パターンニングしたい抵抗体部分、回路部分又は蛍光体部分だけが紫外線を通すようにしたネガマスクを用いて紫外線による露光が行われる。紫外線の露光量としては500 ~ 5000 mJ / cm² が好ましい。次に炭酸ナトリウム水溶液、苛性ソーダ水溶液等の希アルカリ水溶液又は水の現像液によりスプレーなどの手段で現像され、次いで例えば400 ~ 1000 で焼成され抵抗体、回路又は蛍光体基板が得られる。

【0012】

実施例

以下実施例1 ~ 3により本発明を説明する。例中、部とは重量部を表す。

反応物(B)の合成例

合成例1

リカシッドSA(新日本理化製 無水コハク酸)437.17部、2-ヒドロキシエチルアクリレート233.52部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート324.83部、メチルヒドロキノン0.51部を仕込み60 にて攪拌し反応混合物を溶解した。次いで発熱に注意しながらトリエチルアミン3.97部を仕込み90 に加熱し、約2時間反応した反応物(B-1)を得た。

【0013】

表1に示す組成にしたがって抵抗体用樹脂組成物を調整した。得られた樹脂組成物を150メッシュのポリエステル製スクリーンを用いてガラス基板上の全面に膜厚35 μmでスクリーン印刷し、200 で30分プリベークした後ネガフィルムを接触させ超高压水銀灯により3 J / cm² を照射し、次いで未露光部を1%炭酸水素ナトリウム(液温40)を用いてスプレー圧2 kg / cm² で2分間現像した。現像後空气中700 で15分間焼成し、抵抗体パターンを形成した。パターン中の残存樹脂分、現像性、現像後のパターンの状態、ガラス基材への密着性を評価した。

【0014】

【表1】

表1

	実施例1	実施例2	実施例3	
パオゲンEP-15 *1	10部	10部		
プラクセルH-4 *3			10部	
合成例1で得た反応物(B-1)	5部	2.5部	5部	
KAYARAD PEG400DA*2		2.5部		
KAYACURE EPA*4	1部	1部	1部	10
KAYACURE DETX-S*5	1部	1部	1部	
酸化ルテニウム	20部	20部	20部	
ガラスビーズ	20部	20部	20部	
ベンジルアルコール	40部	40部	40部	
残存有機分(wt%)	0.1	0.1	0.5	
現像性	○	○	△	
現像後のパターンの状態	○	○	○	20
密着性	○	○	○	

【0015】

注

*1パオゲンEP15：第一工業製薬株式会社製ポリエーテルポリエステルポリマー

*2KAYARAD PEG400DA：日本化薬（株）製、ポリエチレングリコールジアクリレート

*3プラクセルH-4：ダイセル化学工業（株）製、熱可塑性高分子量ポリカプロラクトン

*4KAYACURE EPA：日本化薬（株）製、光重合開始剤、p-ジメチルアミノ安息香酸エチルエステル

*5KAYACURE DETX-S：日本化薬（株）製、光重合開始剤、2、4-ジエチルチオキサントン

【0016】

(残存有機分)

700 加熱後の重量減少分を測定。

【0017】

(現像性)

下記の評価基準を使用した。

○・・・現像時完全に現像できた。

×・・・現像時わずかに残さがあるもの。

・・・現像時、現像されない部分がある。

【0018】

(現像後のパターンの状態)

10

20

30

40

50

- パターンは正確に維持されている。
- × パターンの幅が細くなっている。
- パターン部分の一部または、全部剥がれている。

【 0 0 1 9 】

(密着性)

- 1 0 0 / 1 0 0 で剥がれない物
- × 5 0 / 1 0 0 ~ 9 0 / 1 0 0
- 0 / 1 0 0 ~ 5 0 / 1 0 0

【 0 0 2 0 】

表 1 の結果から明らかなように、本発明の樹脂組成物及びその硬化物は現像性に優れ、現像後のパターン精度が良好で、低温にて焼成可能で密着性に優れている。 10

【 0 0 2 1 】**【 発明の効果 】**

本発明の樹脂組成物は、パターンを形成したフィルムを通して選択的に紫外線により露光し、未露光部分を現像することによる抵抗体パターン、回路パターン又は蛍光体パターン形成において、現像性に優れ、現像後のパターン精度が良好で、低温にて焼成可能で密着性に優れた物である。

フロントページの続き

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, D B 名)

C08F 2/00-2/60, 299/00-299/08

G02B 5/20-5/28

G03F 7/004-7/04