

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2001年1月18日 (18.01.2001)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 01/04705 A1

- (51) 国際特許分類: G03F 7/027, (ICHIKAWA, Kyo) [JP/JP]. 高木幸一 (TAKAGI, Kouichi) [JP/JP]. 鈴木信之 (SUZUKI, Nobuyuki) [JP/JP]; 〒355-0222 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 Saitama (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP00/04495
- (22) 国際出願日: 2000年7月6日 (06.07.2000)
- (25) 国際出願の言語: 日本語 (74) 代理人: 吉田繁喜(YOSHIDA, Shigeki); 〒169-0075 東京都新宿区高田馬場二丁目14番2号 原田ビル1103号 Tokyo (JP).
- (26) 国際公開の言語: 日本語 (81) 指定国 (国内): CA, CN, ID, IL, IN, JP, KR, SG, US, VN.
- (30) 優先権データ: 特願平11/197791 1999年7月12日 (12.07.1999) JP (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 太陽インキ製造株式会社 (TAIYO INK MANUFACTURING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒176-8508 東京都練馬区羽沢二丁目7番1号 Tokyo (JP). 添付公開書類:  
— 国際調査報告書
- (72) 発明者; および 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。
- (75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 市川 響

(54) Title: ALKALI DEVELOPMENT TYPE PHOTOCURABLE COMPOSITION AND PATTERN OF BURNED MATTER OBTAINED FROM THE SAME

(54) 発明の名称: アルカリ現像型光硬化性組成物及びそれを用いて得られる焼成物パターン

(57) Abstract: An alkali development type photocurable composition which comprises: (A) an alkali-soluble polymeric binder which is obtained by reacting (d) a compound having one glycidyl group per molecule with the carboxyl groups of either a copolymer of (a) a compound having an ethylenically unsaturated bond and having one carboxyl group per molecule and (b) a compound having an ethylenically unsaturated bond and having neither a hydroxyl group nor an acid group or a copolymer of the compounds (a) and (b) and (c) a compound having an ethylenically unsaturated bond and a hydroxyl group to yield hydroxyl groups and reacting the resultant hydroxyl groups with (e) a polybasic acid anhydride and which has a weight-average molecular weight of 5,000 to 100,000 and an acid value of 50 to 150 mg/KOH; (B) inorganic particles; (C) a photopolymerizable monomer; (D) a photopolymerization initiator, and (E) an organic solvent. This composition has excellent storage stability. By using this composition, a highly precise and fine pattern of a burned matter, such as a conductive or dielectric pattern, can be easily formed by photolithography.

[続葉有]

WO 01/04705 A1



---

(57) 要約:

アルカリ現像型光硬化性組成物は、(A)エチレン性不飽和結合を有しかつ1分子中に1つのカルボキシル基を有する化合物(a)と、エチレン性不飽和結合を有し水酸基及び酸性基を持たない化合物(b)との共重合体のカルボキシル基に、又は上記化合物(a)、(b)と、エチレン性不飽和結合及び水酸基を有する化合物(c)との共重合体のカルボキシル基に、1分子中に1つのグリシジル基を有する化合物(d)を反応させ生成した水酸基に、多塩基酸無水物(e)を反応させて得られる重量平均分子量5,000~100,000、酸価50~150mg/KOHのアルカリ可溶性高分子バインダー、(B)無機粉体、(C)光重合性モノマー、(D)光重合開始剤、及び(E)有機溶剤を含有する。この組成物は保存安定性に優れ、これを用いることにより、フォトリソグラフィ技術により容易に高精細の導体パターン、誘電体パターン等の焼成物パターンを形成できる。

## 明 細 書

アルカリ現像型光硬化性組成物及びそれを用いて得られる焼成物パターン

5

## 技術分野

本発明は、プラズマディスプレイパネル（PDP）の前面基板や背面基板に形成される導体パターンや隔壁パターン、さらには誘電体パターン、蛍光体パターン、ブラックマトリックスの形成に特に有利に適用でき、また蛍光表示管及び電子部品用の導電体、抵抗体、誘電体の形成にも適用できるアルカリ水溶液により現像可能な光硬化性組成物、及びそれを用いて得られる導体パターンやガラス質誘電体パターン、蛍光体パターンなどの焼成物パターンに関する。

## 15 背景技術

近年、プラズマディスプレイパネルの前面基板、背面基板やプリント配線板の電極回路基板などにおいて形成パターンの高精細化が進んでおり、それに伴ってパターン形成技術の向上も望まれている。特に、プラズマディスプレイパネルは大型ハイビジョン化への技術革新がめざましく、最近、各製造メーカーは、50インチクラスを製品化し、更なる大型化・ハイビジョン化を目指している。

従来、プラズマディスプレイパネル、蛍光表示管、電子部品などにおける導体パターンや誘電体パターンの形成には、一般に極めて多量の金属粉又はガラス粉末を含有する導電性ペースト又はガラスペーストを用いてスクリーン印刷法によってパターン形成が行われていた。しかし、スクリーン印刷法によるパターン形成では、熟練を要し、また印刷時における掠れや滲み、スクリーンの伸縮に起因する位置合わせ精度の低下、スクリーンメッシュ痕のギザツキ等の問題があり、歩留りが低く、高精細パターンや大型化への対応

が困難になってきている。そのため、より安定して高精細でかつ大型化へ対応できるパターン加工材料が望まれている。

そこで、スクリーン印刷法に代わり得るパターン形成法としてフォトリソグラフィ法が提案されている（例えば、特開平1-296534号、特開  
5 平2-165538号、特開平5-342992号）。フォトリソグラフィ法とは、紫外線硬化型ガラスペースト材料を絶縁基板上にコーティングし、露光、現像によってパターン形成するものである。

フォトリソグラフィ法における現像は環境問題への配慮からアルカリ現像タイプが主流になっている。そして、アルカリ現像タイプにするために、  
10 カルボキシル基を有する高分子化合物が皮膜形成成分として主に用いられている。

しかしながら、カルボキシル基を有する高分子化合物にガラスフリットのような塩基性無機微粒子を配合すると、得られるガラスペースト組成物の粘度安定性が極めて悪くなる。そのため、組成物のゲル化や流動性の低下による塗布作業性の悪化や塗膜の現像性の低下を生じ、十分な作業余裕度がとれないという問題がある。  
15

本発明は、前記のような従来技術の問題点に鑑みなされたものであり、その基本的な目的は、極めて多量に無機微粉体を含有しても保存安定性（粘度安定性）や塗布作業性、アルカリ水溶液による現像性に優れると共に、焼成  
20 工程においてパターンエッジのカール（反り）や剥れなどを生じることなく、高精細、高アスペクト比のパターンを形成できるアルカリ現像型の光硬化性組成物を提供することにある。

さらに本発明の目的は、焼成性に優れ、比較的到低い温度で焼成でき、また乾燥、露光、現像、焼成の各工程において基板に対する安定した密着性を示すアルカリ現像型光硬化性組成物を提供することにある。  
25

本発明のより具体的な目的は、フォトリソグラフィ技術により作業性、生産性良く高精細な導体回路パターンやガラス質誘電体パターン、蛍光体パターンを形成でき、しかも画像に悪影響を及ぼす焼成残渣を生じることなく

600℃以下での焼成工程を行うことができるアルカリ現像型光硬化性組成物を提供することにある。

本発明のさらに他の目的は、このような光硬化性組成物から選択的露光、現像、及び焼成の一連の工程により生産性良く製造した高精細な焼成物パターン及びその製造技術を提供することにある。

#### 発明の開示

前記目的を達成するために、本発明の第一の側面によれば、(A)エチレン性不飽和結合を有し、かつ1分子中に1つのカルボキシル基を有する化合物(a)と、エチレン性不飽和結合を有し、水酸基及び酸性基を持たない化合物(b)との共重合体のカルボキシル基に、又はエチレン性不飽和結合を有し、かつ1分子中に1つのカルボキシル基を有する化合物(a)と、エチレン性不飽和結合を有し、水酸基及び酸性基を持たない化合物(b)と、エチレン性不飽和結合及び水酸基を有する化合物(c)との共重合体のカルボキシル基に、1分子中に1つのグリシジル基を有する化合物(d)を反応させ、生成した2級の水酸基及び該共重合体中の1級の水酸基に多塩基酸無水物(e)を反応させて得られる重量平均分子量5,000~100,000、酸価50~150mg/KOHのアルカリ可溶性高分子バインダー、(B)無機粉体、(C)光重合性モノマー、(D)光重合開始剤、及び(E)有機溶剤を含有することを特徴とするアルカリ現像型光硬化性組成物が提供される。好適には、上記無機粉体(B)のうち5重量%以上が低融点ガラスフリットからなる。

本発明の光硬化性組成物は、ペースト状形態であってもよく、また予めフィルム状に成膜したドライフィルムの形態であってもよい。

ペースト状形態の場合、前記無機粉体(B)として導電性微粒子を用いれば光硬化性導電ペースト組成物となり、ガラス粉末のみを用いれば光硬化性ガラスペースト組成物となる。また、ブラックパターン用ペースト組成物の場合、さらに黒色顔料を含有する。

上記無機粉体としては、10ミクロン以下の粒径の粉末が好適に使用でき

る。

光硬化性導電ペーストの場合の導電性微粒子としては、ルテニウム、金、銀、銅、パラジウム、白金、アルミ、ニッケル等の導電性金属粉もしくは黒色導電性微粒子を用いることができる。一方、光硬化性ガラスペーストの場合には、軟化点が300～600℃の低融点ガラスを好適に使用できる。

黒色顔料としては、Fe、Co、Cu、Cr、Mn、Alの1種又は2種類以上を主成分として含む金属酸化物からなる黒色顔料を好適に用いることができる。

本発明のアルカリ現像型光硬化性組成物は、アルカリ可溶性高分子バインダーのカルボキシル基が主鎖と側鎖の立体的障害により塩基性の無機微粒子との接触が抑制されるため、アルカリ性水溶液により現像可能であるにも拘わらず、粘度安定性（保存安定性）に優れ、ゲル化や流動性の低下により塗布作業性が悪化したり、あるいは現像性の低下によりパターン形成性が悪いといった問題もない。さらに光硬化性組成物がこのようなアルカリ可溶性高分子バインダーと共に安定剤を含有する場合、多量の無機粉体を含有しても優れた保存安定性を示す。

さらに本発明の他の側面によれば、前記のような光硬化性組成物から形成された焼成物パターンが提供される。例えば、前記光硬化性組成物がペースト状形態の場合、基板上にペースト状光硬化性組成物を塗布し、乾燥して成膜し、一方、ドライフィルム形態の場合には基板上にラミネートし、その後、選択的露光、現像によりパターンニングした後、焼成することにより、高精細な焼成物パターンが得られる。

このようにして形成される焼成物パターンは、前記無機粉体（B）として金属微粒子を用いた場合には導電パターンとなり、ガラス粉末を用いた場合にはガラス質誘電体パターンとなる。また、無機粉体として蛍光体粉体を用いることにより、蛍光体パターンを形成することもできる。

発明を実施するための最良の形態

前記したように、従来のアルカリ現像型光硬化性ペースト組成物の場合、保存安定性（粘度安定性）が極めて悪く、組成物のゲル化や流動性の低下による塗布作業性の悪化や塗膜の現像性の低下を生じるため、作業条件の設定が極めて狭い範囲に制限されるという問題がある。

5       そこで、本発明者らは、塩基性無機微粒子とカルボキシル基の反応を抑制する目的で、アルカリ現像型光硬化性ペースト組成物に有機酸や無機酸の添加を試みた。しかし、この場合、組成物のゲル化は抑制されるものの、乾燥後の塗膜の指触乾燥性が低下し、その後の作業性が劣ることや、描かれたパターン上のピンホールの発生、パターンラインの欠けを生ずるなどの欠点がある。

10       このような問題を解決すべく、本発明者らはさらに鋭意研究を重ねた結果、アルカリ可溶性高分子バインダーのカルボキシル基に立体的障害をもたせて塩基性無機微粒子との接触を抑制することにより、優れた保存安定性を示す感光性ペースト組成物が得られることを見出し、本発明を完成するに至ったものである。

15       すなわち、本発明の光硬化性組成物においては、無機粉体のバインダーとして、エチレン性不飽和結合を有し、かつ1分子中に1つのカルボキシル基を有する化合物(a)と、エチレン性不飽和結合を有し、水酸基及び酸性基を持たない化合物(b)との共重合体のカルボキシル基に、又はエチレン性不飽和結合を有し、かつ1分子中に1つのカルボキシル基を有する化合物(a)と、  
20       エチレン性不飽和結合を有し、水酸基及び酸性基を持たない化合物(b)と、エチレン性不飽和結合及び水酸基を有する化合物(c)との共重合体のカルボキシル基に、1分子中に1つのグリシジル基を有する化合物(d)を反応させ、生成した2級の水酸基及び該共重合体中の1級の水酸基に多塩基酸無水物(e)を反応させて得られる重量平均分子量5,000~100,000、  
25       酸価50~150mg/KOHのアルカリ可溶性高分子バインダー(A)を用いることを特徴としている。

この高分子バインダー(A)は、側鎖にカルボキシル基を有するため、ア

ルカリ水溶液に対して可溶性であり、そのため、本発明の光硬化性組成物から形成した皮膜は、選択的露光後にアルカリ水溶液により安定した現像が可能となる。

一方、上記側鎖のカルボキシル基は、上記共重合体のカルボキシル基に 1  
5 分子中に 1 つのグリシジル基を有する化合物(d)を反応させ、これによって生成しかつ主鎖近傍に位置する 2 級の水酸基に多塩基酸無水物を付加反応させて導入したものを含み、かつそのカルボキシル基は側鎖の主鎖近傍部位に結合しているため、主鎖と側鎖の立体的障害により塩基性の無機微粒子との接触が抑制される。その結果、無機微粒子と共にこのようなアルカリ可溶性  
10 高分子バインダーを含有する組成物は、優れた保存安定性を示し、保存中に粘度の変化やゲル化を殆ど生ずることはない。

また、本発明で用いられるアルカリ可溶性高分子バインダー(A)と安定剤(F)を併用することで、さらに優れた保存安定性を示す感光性組成物が得られる。これは、安定剤(F)として、高分子バインダー(A)の側鎖カルボキシル基よりも強い酸、例えば無機酸、有機酸、リン酸化合物などを用  
15 いると、側鎖カルボキシル基と塩基性の無機粉体との反応が一層抑制される。その結果、無機粉体と共にこのようなアルカリ可溶性高分子バインダーを含有する組成物では、安定剤を添加することでさらに優れた保存安定性を示す。

また、本発明の光硬化性組成物においては、ガラスペーストを組成する場合  
20 には前記無機粉体(B)として低融点ガラス粉末が用いられるが、導電性ペーストを組成する場合の金属粉など、他の無機粉体を用いる場合にも 5 重量%以上の低融点ガラス粉末を配合することが好ましく、それによって 600℃以下の温度での焼成が可能になり、また焼成物パターンの基板への密着性が向上する。

25 その結果、本発明の光硬化性組成物は、保存安定性の悪さや、ゲル化や流動性の低下により塗布作業性が悪いといった問題もなく、フォトリソグラフィ技術により容易に大面積の基板に高精細のパターンを形成でき、しかも 600℃以下での焼成工程でも十分に使用でき、歩留まりの大幅な向上を実



現できる。

以下、本発明の光硬化性組成物の各成分について詳細に説明する。

本発明で用いられるアルカリ可溶性高分子バインダー（A）のバックボーンポリマーのモノマー成分としては、エチレン性不飽和結合を有し、かつ1  
5 分子中に1つのカルボキシル基を有する化合物（a）が用いられる。このような化合物の具体例としては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸又は  
ビニル酢酸、さらには、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水ピロメリッ  
ト酸などの酸無水物と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）アクリレート等のヒドロキシアルキル（メタ）ア  
10 クリレート類などの水酸基を有する不飽和化合物との反応生成物等が挙げら  
れる。これらの化合物は、単独で又は2種以上を組み合わせ用いることが  
できる。これらの中でもアクリル酸及び／又はメタアクリル酸（以下、これ  
らを総称する場合、（メタ）アクリル酸という）が好ましい。なお、本明細  
書中で（メタ）アクリレートとは、アクリレートとメタアクリレートを総称  
15 する用語である。

前記1分子中にエチレン性不飽和結合を有し、水酸基及び酸性基を持たない化合物（b）としては、スチレン、クロロスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン；  
置換基としてメチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、  
イソブチル、t-ブチル、アミル、2-エチルヘキシル、オクチル、カプリ  
20 ル、ノニル、ドデシル、ヘキサデシル、オクタデシル、シクロヘキシル、イ  
ソボロニル、メトキシエチル、ブトキシエチル、2-ヒドロキシエチル、2  
-ヒドロキシプロピル、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル等を有する（メ  
タ）アクリレート；ポリエチレングリコールのモノ（メタ）アクリレート又  
はポリプロピレングリコールのモノ（メタ）アクリレート；酢酸ビニル、酪  
25 酸ビニル、安息香酸ビニル；アクリルアミド、メタクリルアミド、N-ヒド  
ロキシメチルアクリルアミド、N-ヒドロキシメチルメタクリルアミド、N  
-メトキシメチルアクリルアミド、N-エトキシメチルアクリルアミド、N  
-ブトキシメチルアクリルアミド、アクリロニトリル、ビニルエーテル類、

もしくはイソブチレン等が挙げられる。これらの化合物は、単独で又は2種以上を組み合わせて使用することができる。これらの化合物の中でも、好ましくは、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、低級アルキル(メタ)アクリレート、イソブチレンが用いられ、特に樹脂の熱分解性の点からはメチルメタア

5 クリレートが好ましい。

エチレン性不飽和結合及び水酸基を有する化合物(c)としては、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-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート等が挙げられる。これらの化合物は、単独で又は2種以上を組み合わせて使用することができる。これらの化合物の中でも、好ましくは、2-ヒド

10 ロキシエチルメタアクリレートが好ましい。

このようなエチレン性不飽和結合を有し、かつ1分子中に1つのカルボキシル基を有する化合物(a)と、エチレン性不飽和結合を有し、水酸基及び酸性基を持たない化合物(b)との共重合反応、又はエチレン性不飽和結合を有し、かつ1分子中に1つのカルボキシル基を有する化合物(a)と、エチレン性不飽和結合を有し、水酸基及び酸性基を持たない化合物(b)と、エチレン性不飽和結合及び水酸基を有する化合物(c)との共重合反応は、例えばアゾビスイソブチロニトリル、有機過酸化物等のラジカル重合触媒の存在下で容易に進行し、常法に従って、例えば約40~130℃での溶液重合法等によ

15 って行うことができ、ランダム共重合体が生成する。

前記1分子中に1つのグリシジル基を有する化合物(d)としては、メチルグリシジルエーテル、ブチルグリシジルエーテル、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、グリシドールなどのグリシジルエーテルなどが挙げられる。また、グリシジル基を有するエチレン性不飽和化合物としては、ビニル基、アリル基、アクリロイル基などを有するグ

25 リシジル化合物がある。

ここでいうグリシジル基を有するエチレン性不飽和化合物としては、グリシジル(メタ)アクリレート、アリルグリシジルエーテル、 $\alpha$ -メチルグリ

シジル（メタ）アクリレート、 $\alpha$ -エチルグリシジル（メタ）アクリレートなどが挙げられる。これらの中でもブチルグリシジルエーテルが好ましい。

また、このようなグリシジル基を有する化合物(d)の共重合体側鎖（カルボキシル基）への付加反応、及び該付加反応によって生成した2級の水酸基

- 5 への飽和又は不飽和の多塩基酸無水物(e)のエステル化反応は、反応を促進させるために触媒、例えば、トリエチルアミン、ベンジルジメチルアミン、メチルトリエチルアンモニウムクロライド、テトラブチルアンモニウムブロマイド、ベンジルトリメチルアンモニウムブロマイド、ベンジルトリメチルアンモニウムアイオダイド、トリフェニルフォスフィン、トリフェニルスチ
- 10 ビン、オクタン酸クロム、オクタン酸ジルコニウム等を使用することが好ましい。該触媒の使用量は、反応原料混合物に対して好ましくは0.1~10重量%である。上記付加反応及びエステル化反応の反応温度は好ましくは60~120℃である。なお、多塩基酸無水物(e)の反応比率は、前記したように得られるカルボキシル基を含有するポリマーの酸価が50~150
- 15 mg KOH/gとなるように調整することが好ましい。

- このエステル化反応に用いる前記多塩基酸無水物(e)としては、無水マレイン酸、無水コハク酸、無水フタル酸、無水テトラヒドロフタル酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルエンドメチレンテトラヒドロ無水フタル酸、エンド
- 20 メチレンテトラヒドロ無水フタル酸、無水クロレンド酸、無水トリメリット酸等が挙げられる。これらの多塩基酸無水物は、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。

- 上述した成分構成のアルカリ可溶性高分子バインダー(A)としては、重量平均分子量5,000~100,000、好ましくは6,000~30,000、及び酸価50~150 mg KOH/g、好ましくは60~100 mg KOH/gを有するものを好適に用いることができる。高分子バインダー(A)の分子量が5,000より低い場合、現像時のコーティング層の密着性に悪影響を与え、一方、100,000よりも高い場合、現像不良が生

じ易くなるので好ましくない。また、酸価が50 mg KOH/gより低い場合、アルカリ水溶液に対する溶解性が不十分で、露光後のコーティング層に現像不良が生じ易くなり、一方、酸価が150 mg KOH/gより高い場合、現像時にコーティング層の密着性の劣化や光硬化部（露光部）の溶解が生じ易くなるので好ましくない。

このようなアルカリ可溶性高分子バインダー（A）は、組成物全量の5～50重量%の割合で配合することが好ましい。該高分子バインダーの配合量が上記範囲よりも少な過ぎる場合、形成する皮膜中の上記樹脂の分布が不均一になり易く、選択的露光、現像による高精細なパターン形成が困難となる。一方、上記範囲よりも多過ぎると、焼成時のパターンのよれや線幅収縮を生じ易くなるので好ましくない。

本発明の光硬化性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粉体（B）の具体例としては、金属微粒子（B-1）又は黒色導電性微粒子（B-2）、ならびにこれらの導電性微粒子とガラス微粒子（B-3）の混合物が挙げられる。

金属微粒子（B-1）としては金、銀、銅、ルテニウム、パラジウム、白金、アルミ、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る用いることができ、平均粒径としては解像度の点から10 μm以下、好ましくは5 μm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る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については脂肪酸による処理を行うことが好ましい。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。

また、黒色導電性微粒子（B-2）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すぐれていることから最適である。

このような導電性微粒子の配合量は、前記アルカリ可溶性高分子バインダー (A) 100重量部当り25～1,000重量部となる割合が適当である。導電性微粒子の配合量が上記範囲よりも少ない場合、導体回路の線幅収縮や断線を生じ易くなり、一方、上記範囲を超えて多量に配合すると、光の透過を損ない、組成物の十分な光硬化性が得られ難くなる。

さらに焼成後の皮膜の強度、基板への密着性向上のために、後述するようなガラス粉末 (B-3) を金属粉100重量部に対し5～30重量部の範囲で添加することができる。

本発明の光硬化性組成物をガラスペーストとして処方する場合に用いるガラス粉末 (B-3) としては、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、酸化亜鉛又は酸化リチウム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 $\alpha_{300} = 70 \sim 90 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ のものを用いることが好ましく、また、解像度の点から平均粒径10 $\mu\text{m}$ 以下、好ましくは2.5 $\mu\text{m}$ 以下のものを用いることが好ましい。

ガラス粉末の配合量も、前記アルカリ可溶性高分子バインダー (A) 100重量部当り25～1,000重量部となる割合が適当である。

酸化鉛を主成分とするガラス粉末の好ましい例としては、酸化物基準の重量%で、PbOが48～82%、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が0.5～22%、SiO<sub>2</sub>が3～32%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が0～12%、BaOが0～10%、ZnOが0～15%、TiO<sub>2</sub>が0～2.5%、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が0～25%の組成を有し、軟化点が420～590℃である非結晶性フリットが挙げられる。

酸化ビスマスを中心とするガラス粉末の好ましい例としては、酸化物基準の重量%で、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が35～88%、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が5～30%、SiO<sub>2</sub>が0～20%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が0～5%、BaOが1～25%、ZnOが1～20%

の組成を有し、軟化点が420～590℃である非結晶性フリットが挙げられる。

酸化亜鉛を主成分とするガラス粉末の好ましい例としては、酸化物基準の重量%で、ZnOが25～60%、K<sub>2</sub>Oが2～15%、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が25～  
5 45%、SiO<sub>2</sub>が1～7%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が0～10%、BaOが0～20%、MgOが0～10%の組成を有し、軟化点が420～590℃である非結晶性フリットが挙げられる。

酸化リチウムを主成分とするガラス粉末の好ましい例としては、酸化物基準の重量%で、Li<sub>2</sub>O 1～13%、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0～30%、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
10 1～50%、SiO<sub>2</sub> 1～50%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1～40%、BaO 1～20%、ZnO 1～25%の組成を有し、軟化点が420～590℃である非結晶性フリットが挙げられる。

ペーストの色調を黒にする場合、Fe、Co、Cu、Cr、Mn、Alの  
1 種又は2種類以上を主成分として含む金属酸化物又は複合金属酸化物から  
15 なる黒色顔料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。

本発明の光硬化性組成物を蛍光体ペーストに処方する場合に用いる無機粉体(B-3)としては、用途に応じて種々の蛍光体粉末を用いることができ、  
20 例えば酸化カルシウム、酸化ストロンチウム、酸化バリウム、アルミナ、酸化セリウム等の短周期率表におけるIIa族、IIIa族、及びIIIb族に属する元素の金属酸化物の少なくとも一種に、賦活剤又は共賦活剤としてのSc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb及びLuから選ばれた少なくとも一種の希土類元素を混合し、焼  
25 結させた一種のセラミックス構造を有する長残光性蛍光物質や、代表的燐光体である亜鉛又はアルカリ土類の硫化物等の蛍光物質を用いることができる。プラズマディスプレイパネルの蛍光層には、一般に、(Y, Gd)B  
O<sub>3</sub>:Eu(ユーロピウムを発光センタとしたイットリウム、ガドリニウム

のホウ酸塩、赤色発光)、 $Zn_2SiO_4:Mn$  (マンガンを発光センタとしたケイ酸亜鉛、緑色発光)、 $BaO \cdot 6Al_2O_3:Mn$  (緑色発光)、 $BaMgAl_{14}O_{23}:Eu$  (ユーロピウムを発光センタとしたバリウムマグネシウムアルミネート、青色発光)、 $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu$  (青色発光) などが用いられている。これら蛍光体粉末の平均粒径は10ミクロン以下、好ましくは5ミクロン以下が望ましく、またその配合割合は前記金属粉の場合と同様である。

本発明の光硬化性組成物に添加できるその他の無機微粒子 (B-4) としては、セラミック微粒子が挙げられる。セラミック微粒子としては、アルミナ、10 コージェライト、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10 $\mu$ m以下、好ましくは2.5 $\mu$ m以下のセラミック微粒子を用いることが好ましい。

本発明で用いる無機粉体は、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、無機粉体の性質を15 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、光硬化性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好ましい。無機粉体の処理方法としては、上記のような表面処理剤を有機溶剤や水などに溶解させた後、無機粉体を添加攪拌し、溶媒を留去した後、20 約50~200 $^{\circ}$ Cで2時間以上加熱処理を施すことが望ましい。

前記光重合性モノマー (C) としては、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、ノナンジオールジアクリレート、ポリウレタンジアクリレート、トリメチロールプロパンリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、25 ペンタエリスリトールテトラアクリレート、トリメチロールプロパンエチレンオキサイド変成トリアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールテトラアクリレート及び上記アクリレートに対応する各メタクリレート類、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ー、ジマー、トリマー、又はそれ以上のポリ  
エステル、多塩基酸とOH基をもつ多感能（メタ）アクリレートモノマーと  
のモノー、ジマー、トリマー、又はそれ以上のポリエステル、などが挙げられる。  
これらの光重合性モノマーは、単独で又は2種以上を組み合わせるこ  
5 とができる。

上記光重合性モノマー（C）の配合割合は、組成物の光硬化促進の点から、  
一般には前記アルカリ可溶性高分子バインダー（A）100重量部当り1～  
200重量部、好ましくは20～100重量部が適当である。

前記光重合開始剤（D）の具体例としては、ベンゾイン、ベンゾインメチ  
10 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  
15 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-セブチルアン  
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  
20 キサントン、2-クロロチオキサントン、2，4-ジイ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-ベンチル  
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  
25 ニルフォスフィンオキサイド、エチル-2，4，6-トリメチルベンゾイル  
フェニルフォスフィネイト等のフォスフィンオキサイド類；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る。こ  
れら公知慣用の光重合開始剤は、単独で又は2種類以上を組み合わせるこ



ることができる。これらの光重合開始剤（D）の配合割合は、アルカリ可溶性高分子バインダー（A）100重量部当り1～20重量部が好ましい。

また、上記のような光重合開始剤（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、  
5 ベンチル-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・スペシャリティー・ケミカルズ社製CGI  
10 784等のチタノセン系光重合開始剤、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。

有機溶剤（E）は、光硬化性組成物を希釈することによりペースト化し、容易に塗布工程を可能とし、次いで乾燥させて造膜し、接触露光を可能とするために用いられる。具体的には、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン  
15 等のケトン類；トルエン、キシレン、テトラメチルベンゼン等の芳香族炭化水素類；セロソルブ、メチルセロソルブ、カルビトール、メチルカルビトール、ブチルカルビトール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル等のグリコールエーテル類；酢酸エチル、酢酸ブチル、セロソルブアセテート、ブチルセロソルブアセテート、カルビトールアセテート、ブチルカルビトールアセテート、  
20 プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等の酢酸エステル類；オクタン、デカン等の脂肪族炭化水素；石油エーテル、石油ナフサ、水添石油ナフサ、ソルベントナフサ等の石油系溶剤などの公知慣用の有機溶剤が使用できる。これら  
25 有機溶剤は、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。

有機溶剤の使用量は、塗布方法に応じた光硬化性組成物の所望の粘度に調整できる量的割合であればよい。

本発明に係る光硬化性組成物では、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、安定剤として添加することができる。

安定剤としては、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。このような安定剤は、無機粉体（B）100重量部当たり5重量部以下の割合で添加することが好ましい。

無機酸としては、硝酸、硫酸、塩酸、ホウ酸等が挙げられる。

また、有機酸としては、ギ酸、酢酸、アセト酢酸、クエン酸、イソクエン酸、アニス酸、プロピオン酸、酪酸、イソ酪酸、吉草酸、イソ吉草酸、アゼライン酸、カプロン酸、イソカプロン酸、エナント酸、カプリル酸、ペラルゴン酸、ウンデカン酸、ラウリル酸、トリデカン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、アラキン酸、ベヘン酸、シュウ酸、マロン酸、エチルマロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、ピルビン酸、ピペロニル酸、ピロメリット酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、マレイン酸、フマル酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、酒石酸、レブリン酸、乳酸、安息香酸、イソプロピル安息香酸、サリチル酸、イソカプロン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、アクリル酸、メタクリル酸、チグリン酸、エチルアクリル酸、エチリデンプロピオン酸、ジメチルアクリル酸、シトロネル酸、ウンデセン酸、ウンデカン酸、オレイン酸、エライジン酸、エルカ酸、ブラシジン酸、フェニル酢酸、ケイ皮酸、メチルケイ皮酸、ナフトエ酸、アビエチン酸、アセチレンジカルボン酸、アトロラクチン酸、イタコン酸、ソルビン酸、バニリン酸、ヒドロキシケイ皮酸、ヒドロキシナフトエ酸、ヒドロキシ酪酸、ビフェニルジカルボン酸、フェニルケイ皮酸、フェニル酢酸、フェニルプロピオール酸、フェノキシ酢酸、プロピオール酸、ヘキサン酸、ヘプタン酸、ペラトルム酸、ベンジル酸、オキサロコハク酸、オキサロ酢酸、オクタン酸、没食子酸、マンデル酸、メサコン酸、メチルマロン酸、メリト酸、ラウリン酸、リシノール酸、リノール酸、リンゴ酸、等が挙げられる。

無機リン酸としては、リン酸、亜リン酸、次亜リン酸、オルトリン酸、二リン酸、トリポリリン酸、ホスホン酸、等が挙げられる。

また、有機リン酸としては、リン酸メチル、リン酸エチル、リン酸プロピル、リン酸ブチル、リン酸フェニル、リン酸ジメチル、リン酸ジエチル、リン酸ジブチル、リン酸ジプロピル、リン酸ジフェニル、リン酸イソプロピル、リン酸ジイソプロピル、リン酸nブチル、亜リン酸メチル、亜リン酸エチル、亜リン酸プロピル、亜リン酸ブチル、亜リン酸フェニル、亜リン酸ジメチル、亜リン酸ジエチル、亜リン酸ジブチル、亜リン酸ジプロピル、亜リン酸ジフェニル、亜リン酸イソプロピル、亜リン酸ジイソプロピル、亜リン酸nブチル-2-エチルヘキシル、ヒドロキシエチレンジホスホン酸、アデノシン三リン酸、アデノシンリン酸、モノ(2-メタクリロイルオキシエチル)アシッドホスフェート、モノ(2-アクリロイルオキシエチル)アシッドホスフェート、ジ(2-メタクリロイルオキシエチル)アシッドホスフェート、ジ(2-アクリロイルオキシエチル)アシッドホスフェート、エチルジエチルホスホノアセテート、エチルアシッドホスフェート、ブチルアシッドホスフェート、ブチルピロホスフェート、ブトキシエチルアシッドホスフェート、2-エチルヘキシルアシッドホスフェート、オレイルアシッドホスフェート、テトラコシルアシッドホスフェート、ジエチレングリコールアシッドホスフェート、(2-ヒドロキシエチル)メタクリレートアシッドホスフェート等が挙げられる。

その他の酸として、ベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸、ナフタリンスルホン酸、エタンスルホン酸、ナフトールスルホン酸、タウリン、メタニル酸、スルファニル酸、ナフチルアミンスルホン酸、スルホ安息香酸、スルファミン酸等のスルホン酸系の酸も用いることができる。

以上に列挙したような安定剤は、単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

本発明の光硬化性組成物は、その所望の特性を損わない範囲で、さらに必要に応じて、各種顔料、特に耐熱性無機顔料、シリコーン系、アクリル系等

の消泡・レベ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、焼成時における基板との結合成分としての金属酸化物、ケイ素酸化物、ホウ素酸化物などの微粒子を添加することもできる。

5 本発明の光硬化性組成物は、前述のように導電性ペースト、ガラスペースト、蛍光体ペーストなどとして用いることができ、これらはフィルム化して使用もできるが、ペーストをそのまま使用する場合は、スクリーン印刷法、カーテンコート法、ロールコート法、バーコート法、ブレードコート法、ダイコート法等の適宜の方法により、ガラス板、セラミックス板等の各種基板に塗布する。塗布後、熱風循環式乾燥炉、遠赤外線乾燥炉等で例えば約60  
10 ~120℃で5~40分間程度乾燥させて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導体パターン、ガラス質誘電体パターン、蛍光体パターンを形成する。

15 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。また、露光環境としては、真空中又は窒素雰囲気下が好ましい。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50~1  
20 000 mJ/cm<sup>2</sup>が好ましい。

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%  
25 以下の濃度の希アルカリ水溶液が好適に用いられるが、組成物中のアルカリ可溶性高分子バインダー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。

焼成工程においては、現像後の基板を空气中又は窒素雰囲気下で約380  
～600℃の加熱処理を行い、ガラス成分を熔融し、導体パターン、ガラス  
5 質誘電体パターン、蛍光体パターンなど所望のパターンを固着する。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。

以下に実施例及び比較例を示して本発明について具体的に説明するが、以  
下の実施例は本発明の例示の目的のためのみのものであり、本発明を限定す  
るものではない。なお、以下において「部」及び「%」とあるのは、特に断  
10 りがない限り全て重量基準である。

#### 合成例 1

温度計、攪拌機、滴下ロート、及び還流冷却器を備えたフラスコに、溶媒  
としてジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、触媒としてア  
ゾビスイソブチロニトリルを入れ、窒素雰囲気下、80℃に加熱し、メタア  
15 クリル酸とメチルメタアクリレートを表1に示すモル比で混合したモノマー  
を約2時間かけて滴下し、さらに1時間攪拌後、温度を115℃まで上げ、  
失活し、樹脂溶液を得た。

この樹脂溶液を冷却後、触媒として臭化テトラブチルアンモニウムを用い、  
95～105℃で30時間の条件で、ブチルグリシジルエーテルを表1に示  
20 すモル比で得られた樹脂のカルボキシル基の等量と付加反応させ、冷却した。

さらに得られた樹脂のOH基に対して、95～105℃で8時間の条件で、  
無水テトラヒドロフタル酸を表1に示すモル比で付加反応させ、冷却後取り  
出して固形分50%の樹脂溶液Aを得た。

#### 合成例 2

25 温度計、攪拌機、滴下ロート、及び還流冷却器を備えたフラスコに、溶媒  
としてジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、触媒としてア  
ゾビスイソブチロニトリルを入れ、窒素雰囲気下、80℃に加熱し、メタア  
クリル酸とメチルメタアクリレートを表1に示すモル比で混合したモノマー

を約2時間かけて滴下し、さらに1時間攪拌後、温度を115℃まで上げ、失活し、樹脂溶液を得た。

この樹脂溶液を冷却後、触媒として臭化テトラブチルアンモニウムを用い、95～105℃で30時間の条件で、2-エチルヘキシルグリシジルエーテルを表1に示すモル比で得られた樹脂のカルボキシル基の等量と付加反応させ、冷却した。

さらに得られた樹脂のOH基に対して、95～105℃で8時間の条件で、無水テトラヒドロフタル酸を表1に示すモル比で付加反応させ、冷却後取り出して固形分50%の樹脂溶液Bを得た。

#### 10 合成例3

温度計、攪拌機、滴下ロート、及び還流冷却器を備えたフラスコに、溶媒としてジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、触媒としてアゾビスイソブチロニトリルを入れ、窒素雰囲気下、80℃に加熱し、メタアクリル酸とメチルメタアクリレートと2-ヒドロキシエチルメタアクリレートを表1に示すモル比で混合したモノマーを約2時間かけて滴下し、さらに1時間攪拌後、温度を115℃まで上げ、失活し、樹脂溶液を得た。

この樹脂溶液を冷却後、触媒として臭化テトラブチルアンモニウムを用い、95～105℃で30時間の条件で、2-エチルヘキシルグリシジルエーテルを表1に示すモル比で得られた樹脂のカルボキシル基の等量と付加反応させ、冷却した。

さらに得られた樹脂のOH基に対して、95～105℃で8時間の条件で、無水テトラヒドロフタル酸を表1に示すモル比で付加反応させ、冷却後取り出して固形分50%の樹脂溶液Cを得た。

#### 比較合成例1

25 温度計、攪拌機、滴下ロート、及び還流冷却器を備えたフラスコに、溶媒としてジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、触媒としてアゾビスイソブチロニトリルを入れ、窒素雰囲気下、80℃に加熱し、メタアクリル酸とエチルメタアクリレートと2-ヒドロキシエチルメタアクリレー

トを表2に示すモル比で混合したモノマーを約2時間かけて滴下し、さらに1時間攪拌後、温度を115℃まで上げ、失活し、固形分50%の樹脂溶液Dを得た。

#### 比較合成例2

- 5 温度計、攪拌機、滴下ロート、及び還流冷却器を備えたフラスコに、溶媒としてジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、触媒としてアゾビスイソブチロニトリルを入れ、窒素雰囲気下、80℃に加熱し、エチルメタアクリレートと2-ヒドロキシエチルメタアクリレートを表2に示すモル比で混合したモノマーを約2時間かけて滴下し、さらに1時間攪拌後、温度を115℃まで上げ、失活し、樹脂溶液を得た。

この樹脂溶液を冷却後、触媒として臭化テトラブチルアンモニウムを用い、得られた樹脂のOH基に対して、95～105℃で8時間の条件で、無水テトラヒドロフタル酸を表2に示すモル比で付加反応させ、冷却後取り出して固形分50%の樹脂溶液Eを得た。

- 15 上記合成例1～3及び比較合成例1及び2で得られた樹脂の成分及び物性を表1及び表2に示す。

- なお、表中、MAはメタアクリル酸、MMAはメチルメタアクリレート、HEMAは2-ヒドロキシエチルメタアクリレート、BGEはブチルグリシジルエーテル、EHGEは2-エチルヘキシルグリシジルエーテル、THPAは無水テトラヒドロフタル酸、EMAはエチルメタアクリレートを示す。
- 20 また、得られた樹脂の重量平均分子量の測定は、(株)島津製作所製ポンプLC-6ADと昭和電工(株)製カラムShodex(登録商標)KF-804、KF-603、KF-802を三本つないだ高速液体クロマトグラフィーにより測定した。

表 1

成分及び物性	合成例 1 (樹脂 A)	合成例 2 (樹脂 B)	合成例 3 (樹脂 C)
MA モル比	0.40	0.40	0.25
MMA モル比	0.60	0.60	0.60
HEMA モル比	—	—	0.15
BGE モル比	0.40	—	0.25
EHGE モル比	—	0.40	—
THPA モル比	0.26	0.26	0.25
重量平均分子量 Mw	35,000	35,000	35,000
酸価 (mgKOH/g)	78.1	71.2	83.9

表 2

成分及び物性	比較合成例 1 (樹脂 D)	比較合成例 2 (樹脂 E)
EMA モル比	0.67	0.4
MA モル比	0.15	—
HEMA モル比	0.18	0.6
THPA モル比	—	0.2
重量平均分子量 Mw	20,000	20,000
酸価 (mgKOH/g)	78	73

- 5 前述の合成例及び比較合成例にて得られた各樹脂を用い、他の成分と共に後述する組成比にて配合し、攪拌機により攪拌後、3本ロールミルにより練肉し、ペースト化を行い、光硬化性ペースト組成物を調製した。

なお、ガラスフリットとしては、PbO 60%、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 20%、SiO<sub>2</sub> 15%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5%の組成を有し、熱膨張係数 $\alpha_{300} = 70 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ 、ガラス転移温度 445°C、平均粒径 2.5  $\mu\text{m}$ のものを使用した。また黒色顔料としては、平均粒径 0.5  $\mu\text{m}$ のCu-Cr-Mn系酸化物を使用した。また、導電性金属粉としては、球状で平均粒径が 1  $\mu\text{m}$ の銀粉末を用い、脂肪酸系の表面処理剤で処理したものをを用いた。脂肪酸処理は、水：イソプロパノールの 1：1 混合液中リノール酸 1 重量%の溶液に銀粉 400 重量%を添加攪拌し、溶媒を留去した後、70°Cで 3 時間加熱処理

10

15



して行った。

組成物例 1

	樹脂溶液 A	200部
	ペンタエリスリトールトリアクリレート	50部
5	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	10部
	黒色顔料	150部
	ガラスフリット	500部

組成物例 2

10	樹脂溶液 A	200部
	トリメチロールプロпанトリアクリレート	50部
	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	15部
	銀粉末	150部
15	黒色顔料	100部
	ガラスフリット	25部

組成物例 3

	樹脂溶液 B	200部
	ペンタエリスリトールトリアクリレート	70部
20	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	10部
	黒色顔料	150部
	ガラスフリット	500部

組成物例 4

25	樹脂溶液 C	200部
	ペンタエリスリトールトリアクリレート	50部
	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	10部

	黒色顔料	150部
	ガラスフリット	500部
	比較組成物例 1	
	樹脂溶液 D	200部
5	ペンタエリスリトールトリアクリレート	50部
	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	10部
	黒色顔料	150部
	ガラスフリット	500部
10	比較組成物例 2	
	樹脂溶液 D	200部
	トリメチロールプロパントリアクリレート	50部
	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	15部
15	銀粉末	150部
	黒色顔料	100部
	ガラスフリット	25部
	比較組成物例 3	
	樹脂溶液 E	200部
20	ペンタエリスリトールトリアクリレート	70部
	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	10部
	黒色顔料	150部
	ガラスフリット	500部
25	前記組成物例 1～4 及び比較組成物例 1～3 の各光硬化性ペースト組成物を 25℃で保管し、保存安定性（24時間及び1週間後の粘度安定性）を評価した。	

また、前記組成物例 1～4 及び比較組成物例 1～3 の各光硬化性ペースト

組成物を用いて、ガラス基板上にストライプ状のラインを形成し、現像性（現像後、基板の直接目視による観察及び基板背面からの透過光による目視観察）、焼成後のライン形状について評価した。

- ストライプ状のパターンの形成は以下の手順で行った。まず、調製後1～3時間経過後の組成物又は1週間経過後の組成物を、ガラス基板上に300メッシュのポリエステルスクリーンを用いて全面に塗布した。次にライン幅100 $\mu\text{m}$ 、スペース幅100 $\mu\text{m}$ となるストライプ状のパターンのネガフィルムを用い、光源をメタルハライドランプとし、組成物上の積算光量が500 $\text{mJ}/\text{cm}^2$ となるように露光した。その後、液温30 $^{\circ}\text{C}$ の $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 水溶液を用いて現像を行い、水洗した。最後に電気炉を用いて空気中にて焼成した。なお、焼成は室温から450 $^{\circ}\text{C}$ まで5 $^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の昇温速度で昇温し、450 $^{\circ}\text{C}$ で30分間保持し、その後、5 $^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の昇温速度で550 $^{\circ}\text{C}$ まで昇温し、30分間保持して焼成し、その後室温まで放冷する工程で行った。

得られた基板について試験した各種特性の評価結果を表3に示す。

15

表 3

特 性		組成物例				比較組成物例		
		1	2	3	4	1	2	3
保存安定性	24時間後	○	○	○	○	△	△	×
	1週間後	△	○	○	△	×	×	×
現像性	1～3時間後	○	○	○	○	○	○	○
	1週間後	○	○	○	○	△	△	×
焼成後ライン形状	1～3時間後	○	○	○	○	○	○	○
	1週間後	○	○	○	○	△	△	-*)
備 考	*) 現像性×のものは焼成後の評価ができないため、ブランクとした。							

なお、表3中の評価基準は以下の通りである。

保存安定性

○：増粘率が10%未満

20 △：増粘率が10%～30%未満

×：増粘率が30%以上

## 現像性

○：ラインが安定に残り、スペース部にペーストの残りの無い状態

△：ラインの剥がれが全体の10%未満あるいはライン間にペーストの現像残りが若干ある状態

5 ×：ラインの剥がれが10%以上あるいはライン間に現像残り（透過光による観察で不透明）がある状態

## 焼成後のライン形状

○：ストライプパターンの断面形状に反り、剥がれの無い状態

10 △：ストライプパターンの断面形状に若干の反り、10%未満の剥がれがある状態

×：ストライプパターンの断面形状に反り、10%以上の剥がれがある状態

## 組成物例 5

	樹脂溶液 A	200部
15	ペンタエリスリトールトリアクリレート	50部
	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	10部
	2-メタクリロイルオキシエチルアシッドフォスフェイト	5部
	黒色顔料	150部
20	ガラスフリット	500部

## 組成物例 6

	樹脂溶液 B	200部
	ペンタエリスリトールトリアクリレート	70部
	2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-	
25	(4-モルフォリノフェニル)-ブタン-1-オン	10部
	2-メタクリロイルオキシエチルアシッドフォスフェイト	5部
	黒色顔料	150部
	ガラスフリット	500部

前記組成物例 5 及び 6 の各光硬化性ペースト組成物を 25℃で保管し、保存安定性（1週間後及び2週間後の粘度安定性）を前記と同様に評価した。その結果を下記表 4 に示す。

表 4

保存安定性	組成物例	
	5	6
1週間後	○	○
2週間後	○	○

5

表 4 に示す結果から明らかなように、本発明の組成物は、さらに安定剤を添加することによって保存安定性が一層向上する。

#### 産業上の利用可能性

10 以上説明したように、本発明のアルカリ現像型光硬化性組成物は、アルカリ性水溶液により現像可能であるにも拘わらず、粘度安定性（保存安定性）に優れ、ゲル化や流動性の低下により塗布作業性が悪化したり、あるいは現像性の低下によりパターン形成性が悪いといった問題もない。

15 従って、本発明の光硬化性組成物を用いることにより、作業環境の悪化等の問題もなく、フォトソリグラフィ技術により大面積の基板に高精細の導体パターン、ガラス質誘電体パターン、蛍光体パターンなどの焼成物パターンを歩留まり良く、かつ生産性良く安定して形成できる。

## 請求の範囲

1. (A)エチレン性不飽和結合を有し、かつ1分子中に1つのカルボキシル基を有する化合物(a)と、エチレン性不飽和結合を有し、水酸基及び酸性基を持たない化合物(b)との共重合体のカルボキシル基に、又はエチレン性不飽和結合を有し、かつ1分子中に1つのカルボキシル基を有する化合物(a)と、エチレン性不飽和結合を有し、水酸基及び酸性基を持たない化合物(b)と、エチレン性不飽和結合及び水酸基を有する化合物(c)との共重合体のカルボキシル基に、1分子中に1つのグリシジル基を有する化合物(d)を反応させ、生成した2級の水酸基及び該共重合体中の1級の水酸基に、多塩基酸無水物(e)を反応させて得られる重量平均分子量5,000~100,000、酸価50~150mg/KOHのアルカリ可溶性高分子バインダー、(B)無機粉体、(C)光重合性モノマー、(D)光重合開始剤、及び(E)有機溶剤を含有するアルカリ現像型光硬化性組成物。
- 15 2. さらに、(F)安定剤を含む請求項1に記載の組成物。
3. 前記無機粉体(B)のうち5重量%以上が低融点ガラスフリットからなる請求項1又は2に記載の組成物。
4. 前記低融点ガラスフリットが、酸化物基準の重量%で、PbO 48~82%、 $B_2O_3$  0.5~22%、 $SiO_2$  3~32%、 $Al_2O_3$  0~12%、BaO 0~10%、ZnO 0~15%、 $TiO_2$  0~2.5%、 $Bi_2O_3$  0~25%の組成を有し、軟化点が420~590℃である酸化鉛を主成分とする非結晶性フリット、 $Bi_2O_3$  35~88%、 $B_2O_3$  5~30%、 $SiO_2$  0~20%、 $Al_2O_3$  0~5%、BaO 1~25%、ZnO 1~20%の組成を有し、軟化点が420~590℃である酸化ビスマス
- 25 5. 前記低融点ガラスフリットが、酸化物基準の重量%で、ZnO 25~60%、 $K_2O$  2~15%、 $B_2O_3$  25~45%、 $SiO_2$  1~7%、 $Al_2O_3$  0~10%、BaO 0~20%、MgO 0~10%の組成を有し、軟化点が420~590℃である酸化亜鉛を主成分とする非結晶性フリット

ト、又は  $\text{Li}_2\text{O}$  1～13%、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$  0～30%、 $\text{B}_2\text{O}_3$  1～50%、 $\text{SiO}_2$  1～50%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  1～40%、 $\text{BaO}$  1～20%、 $\text{ZnO}$  1～25%の組成を有し、軟化点が420～590℃である酸化リチウムを主成分とする非結晶性フリットのいずれかである請求項3に記載の組成物。

5 5. 前記無機粉体(B)が、金属粉末、ガラス粉末、黒色顔料及びセラミック微粒子よりなる群から選ばれる少なくとも1種を含有するクレーム1又は2に記載の組成物。

10 6. 前記無機粉体(B)が、Fe、Co、Cu、Cr、Mn、Alの1種又は2種以上を主成分として含む金属酸化物からなる黒色顔料、及び/又はAg、Au、Pd、Ni、Ru、Cu、Al、Ptの1種以上を含む導電性金属粉もしくは黒色導電性微粒子を含有する請求項1又は2に記載の組成物。

15 7. 前記無機粉体(B)が、アルミナ、コージェライト、ジルコンのうち1種又は2種以上のセラミックを含む請求項1又は2に記載の組成物。

8. 前記安定剤(F)が、無機酸、有機酸、リン酸化合物(無機リン酸、有機リン酸)よりなる群から選ばれる少なくとも1種である請求項2に記載の組成物。

20 9. 前記ガラスフリットが、10 $\mu\text{m}$ 以下の平均粒径を有し、前記アルカリ可溶性高分子バインダー(A)100重量部当たり25～1000重量部の割合で含有する請求項3に記載の組成物。

10. 前記導電性金属粉が、10 $\mu\text{m}$ 以下の平均粒径を有し、前記アルカリ可溶性高分子バインダー(A)100重量部当たり25～1000重量部の割合で含有する請求項6に記載の組成物。

25 11. 前記光重合性モノマー(C)を、前記アルカリ可溶性高分子バインダー(A)100重量部当たり1～200重量部の割合で含有する請求項1又は2に記載の組成物。

12. 前記光重合開始剤(D)を、前記アルカリ可溶性高分子バインダー

(A) 100重量部当たり1～20重量部の割合で含有する請求項1又は2に記載の組成物。

13. 前記安定剤(F)を、前記無機粉体(B)100重量部当たり5重量部以下の割合で含有する請求項2に記載の組成物。

5 14. ペースト状態にある請求項1又は2に記載の組成物。

15. フィルム状に成形されている請求項1又は2に記載の組成物。

16. 基板上に密着した前記請求項1又は2に記載のアルカリ現像型光硬化性組成物の被膜をパターニングした後、焼成して得られる焼成物パターン。



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/04495


A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl <sup>7</sup> G03F7/027, G03F7/004, C03C8/04, C03C8/12, C08F2/46		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl <sup>7</sup> G03F7/027, G03F7/004, C03C8/04, C03C8/12, C08F2/46		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP, 768339, A (NIPPON KAYAKU KK), 16 April, 1997 (16.04.97)	1, 3, 5-7, 9-12, 14-16
Y	& JP, 10-48815, A & US, 5973034, A	2, 4, 8, 13
X	JP, 10-87769, A (NIPPON KAYAKU CO., LTD.), 07 April, 1998 (07.04.98) (Family: none)	1, 3, 5-7, 9-12, 14-16
Y		2, 4, 8, 13
X	JP, 9-316149, A (NIPPON KAYAKU CO., LTD.), 09 December, 1997 (09.12.97) (Family: none)	1, 3, 5-7, 9-12, 14-16
Y		2, 4, 8, 13
Y	JP, 9-218509, A (Toray Industries, Inc.), 19 August, 1997 (19.08.97) (Family: none)	1-16
Y	JP, 11-31416, A (Toray Industries, Inc.), 02 February, 1999 (02.02.99) (Family: none)	1-16
Y	JP, 10-273338, A (Toray Industries, Inc.), 13 October, 1998 (13.10.98) (Family: none)	1-16
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search 03 October, 2000 (03.10.00)		Date of mailing of the international search report 17 October, 2000 (17.10.00)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP00/04495

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 7-248619, A (TOPPAN PRINTING CO., LTD.), 26 September, 1995 (26.09.95) (Family: none)	2, 8, 13

<p>A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))</p> <p>Int. Cl<sup>7</sup> G03F7/027, G03F7/004, C03C8/04, C03C8/12, C08F2/46</p>															
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))</p> <p>Int. Cl<sup>7</sup> G03F7/027, G03F7/004, C03C8/04, C03C8/12, C08F2/46</p>															
<p>最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの</p>															
<p>国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)</p>															
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示</th> <th>関連する 請求の範囲の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td rowspan="2">EP, 768339, A (NIPPON KAYAKU KK)、16. 4月. 1997 (16. 04. 97)、 &amp; JP, 10-48815, A&amp;US, 5973034, A</td> <td>1, 3, 5-7, 9-12, 14-16</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>2, 4, 8, 13</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td rowspan="2">JP, 10-87769, A (日本化薬株式会社)、 7. 4月. 1998 (07. 04. 98)、 (ファミリーなし)</td> <td>1, 3, 5-7, 9-12, 14-16</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>2, 4, 8, 13</td> </tr> </tbody> </table>			引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号	X	EP, 768339, A (NIPPON KAYAKU KK)、16. 4月. 1997 (16. 04. 97)、 & JP, 10-48815, A&US, 5973034, A	1, 3, 5-7, 9-12, 14-16	Y	2, 4, 8, 13	X	JP, 10-87769, A (日本化薬株式会社)、 7. 4月. 1998 (07. 04. 98)、 (ファミリーなし)	1, 3, 5-7, 9-12, 14-16	Y	2, 4, 8, 13
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号													
X	EP, 768339, A (NIPPON KAYAKU KK)、16. 4月. 1997 (16. 04. 97)、 & JP, 10-48815, A&US, 5973034, A	1, 3, 5-7, 9-12, 14-16													
Y		2, 4, 8, 13													
X	JP, 10-87769, A (日本化薬株式会社)、 7. 4月. 1998 (07. 04. 98)、 (ファミリーなし)	1, 3, 5-7, 9-12, 14-16													
Y		2, 4, 8, 13													
<p><input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>															
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの</p> <p>「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの</p> <p>「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)</p> <p>「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献</p> <p>「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</p> <p>「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの</p> <p>「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの</p> <p>「&amp;」 同一パテントファミリー文献</p>															
<p>国際調査を完了した日 03. 10. 00</p>		<p>国際調査報告の発送日 <b>17.10.00</b></p>													
<p>国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>		<p>特許庁審査官 (権限のある職員) 前田 佳与子 </p> <p>2M 9019</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3273</p>													

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 9-316149, A (日本化薬株式会社)、 9. 12月. 1997 (09. 12. 97)、(ファミリーなし)	1, 3, 5-7, 9-12, 14-16
Y		2, 4, 8, 13
Y	JP, 9-218509, A (東レ株式会社)、 19. 8月. 1997 (19. 08. 97)、(ファミリーなし)	1-16
Y	JP, 11-31416, A (東レ株式会社)、 2. 2月. 1999 (02. 02. 99)、(ファミリーなし)	1-16
Y	JP, 10-273338, A (東レ株式会社)、 13. 10月. 1998 (13. 10. 98)、(ファミリーなし)	1-16
Y	JP, 7-248619, A (凸版印刷株式会社)、 26. 9月. 1995 (26. 09. 95)、(ファミリーなし)	2, 8, 13