

(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2008-298999

(P2008-298999A)

(43) 公開日 平成20年12月11日(2008.12.11)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>G03F 7/004 (2006.01)</b>	G03F 7/004 501	2H025
<b>C08L 101/00 (2006.01)</b>	C08L 101/00	2H048
<b>C08K 3/36 (2006.01)</b>	C08K 3/36	4J002
<b>C08F 2/48 (2006.01)</b>	C08F 2/48	4J011
<b>H01J 9/02 (2006.01)</b>	H01J 9/02 F	5C027
審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 21 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2007-143934 (P2007-143934)  
 (22) 出願日 平成19年5月30日 (2007.5.30)

(71) 出願人 000004178  
 JSR株式会社  
 東京都中央区築地五丁目6番10号  
 (74) 代理人 100081994  
 弁理士 鈴木 俊一郎  
 (74) 代理人 100103218  
 弁理士 牧村 浩次  
 (74) 代理人 100107043  
 弁理士 高畑 ちより  
 (72) 発明者 後藤 奈美子  
 東京都中央区築地五丁目6番10号 JSR株式会社内  
 (72) 発明者 増子 英明  
 東京都中央区築地五丁目6番10号 JSR株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 無機粉体含有樹脂組成物、パターン形成方法およびフラットパネルディスプレイ用部材の製造方法

(57) 【要約】

【解決手段】 無機粉体、結着樹脂、光重合性モノマー、光重合開始剤、および疎水性シリカからなるチクソトロピー剤を含有することを特徴とする無機粉体含有樹脂組成物、この組成物を用いたパターン形成方法、およびこのパターン形成方法を用いたFPD構成要素の製造方法。

【効果】 本発明の無機粉体含有樹脂組成物は、チクソトロピー性を有するので、作業性が良く、無機粒子等の成分の沈降が発生せず、保存安定性が良好である。本発明の無機粉体含有樹脂組成物を用いてパターンを形成すると、現像性が良好である。またパターンの欠けは認められず、パターン形状の優れたFPDの構成要素を製造することができる。本発明の製造方法によれば、高精細パターンの形成が可能でかつ表面の均一性に優れたFPDの構成要素を形成することができる。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

- (A) 平均粒径が 0.1 ~ 5 μm である無機粉体、  
 (B) 結着樹脂、  
 (C) 光重合性モノマー、  
 (D) 光重合開始剤、および  
 (E) 平均一次粒径が 1 ~ 50 nm である疎水性シリカ  
 を含有することを特徴とする無機粉体含有樹脂組成物。

## 【請求項 2】

前記疎水性シリカの M 値が 40 ~ 80 vol.% であることを特徴とする請求項 1 に記載の無機粉体含有樹脂組成物。 10

## 【請求項 3】

前記結着樹脂は、アルカリ可溶性樹脂を含有する請求項 1 または 2 に記載の無機粉体含有樹脂組成物。

## 【請求項 4】

前記光重合性モノマーは、エチレン性不飽和基含有化合物である請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の無機粉体含有樹脂組成物。

## 【請求項 5】

前記無機粉体が導電性粉体、ガラス、黒色顔料から選ばれる少なくとも 1 種を含有することを特徴とする請求項 1 ~ 4 いずれか 1 項に記載の無機粉体含有樹脂組成物。 20

## 【請求項 6】

前記無機粉体が導電性粉体、黒色顔料から選ばれる少なくとも 1 種およびガラスを含有することを特徴とする請求項 1 ~ 5 いずれか 1 項に記載の無機粉体含有樹脂組成物。

## 【請求項 7】

前記無機粉体がガラスおよびフィラーを含有することを特徴とする請求項 1 ~ 5 いずれか 1 項に記載の無機粉体含有樹脂組成物。

## 【請求項 8】

請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の無機粉体含有樹脂組成物から得られる感光性樹脂層を基板上に形成する工程と、  
 該樹脂層を露光処理してパターンの潜像を形成する工程と、  
 該樹脂層を現像処理してパターンを形成する工程と、  
 該パターンを焼成処理する工程と  
 を含むことを特徴とするパターン形成方法。 30

## 【請求項 9】

請求項 8 に記載のパターン形成方法によりフラットパネルディスプレイ用部材を製造するフラットパネルディスプレイ用部材の製造方法。

## 【請求項 10】

フラットパネルディスプレイ用部材は、隔壁、電極、抵抗体、蛍光体、誘電体、カラーフィルターまたはブラックマトリックスである請求項 9 に記載のフラットパネルディスプレイ用部材の製造方法。 40

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、無機粉体含有樹脂組成物、パターン形成方法およびフラットパネルディスプレイ用部材の製造方法に関する。より詳細には、フラットパネルディスプレイなどのディスプレイパネルや、電子部品の高度実装材料に用いられる微細な回路パターンを有する回路基板の製造において、精度の高いパターンを形成する場合に好適に使用することができる無機粉体含有樹脂組成物、これを用いたパターン形成方法、および該パターン形成方法によりフラットパネルディスプレイ用部材を製造する方法に関する。

## 【背景技術】 50

## 【0002】

近年、回路基板やディスプレイパネルにおけるパターン加工に対して、高密度化および高精細化の要求が高まっている。このような要求が高まっているディスプレイパネルの中でも、特にプラズマディスプレイパネル（以下「PDP」ともいう。）やフィールドエミッションディスプレイ（以下「FED」ともいう。）などのフラットパネルディスプレイ（以下「FPD」ともいう。）が注目されている。

## 【0003】

図1は交流型のPDPの断面形状を示す模式図である。図1において、101および102は互いに対向するよう配置されたガラス基板、103は隔壁であり、ガラス基板101、ガラス基板102、隔壁103によりセルが区画形成されている。104はガラス基板101に固定された透明電極であり、105は透明電極104の抵抗を下げる目的で該透明電極104上に形成されたバス電極であり、106はガラス基板102に固定されたアドレス電極である。107はセル内に保持された蛍光物質であり、108は透明電極104およびバス電極105を被覆するようガラス基板101の内面に形成された誘電体層であり、109はアドレス電極106を被覆するようガラス基板102の内面に形成された誘電体層であり、110は、例えば酸化マグネシウムよりなる保護膜である。また、カラーPDPにおいては、コントラストの高い画像を得るため、ガラス基板と誘電体層との間に、カラーフィルター（赤色・緑色・青色）やブラックマトリクスなどを設けたり、発光輝度を高めるために前面隔壁を設けたりすることがある。

10

## 【0004】

FPD部材である隔壁、電極、抵抗体、蛍光体、誘電体、カラーフィルターおよびブラックマトリクス等の形成方法としては、(1)基板上に、非感光性樹脂を所望のパターンとなるようにスクリーン印刷し、これを焼成するスクリーン印刷法、(2)基板上に感光性樹脂層をスクリーン印刷により全面塗布し、所望のパターンが描かれたフォトリソマスクを介して、前記感光性樹脂層に赤外線または紫外線を照射した上で現像することにより、基板上に所望のパターンを残存させ、これを焼成するフォトリソグラフィー法などが知られている（たとえば、特許文献1参照）。

20

【特許文献1】特開平11-44949号公報

【特許文献2】特開平11-219619号公報

【特許文献3】特開2005-325148号公報

【特許文献4】特開平11-154417号公報

30

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

## 【0005】

前記(1)のスクリーン印刷法で直接ガラス基板に隔壁や電極パターンを形成する場合には、パターンを有するスクリーンマスクと基板の間に数mmのギャップを設け、スキージでスクリーンマスクにテンションを掛けながら印刷するため、版と実際の印刷パターンに寸法差が発生したり、また、印刷回数が増えるにしたがって版の寸法が変化する版伸びという問題が生じ、高精細のパターン形成が困難であった。そのため近年では、高精細のパターン形成が可能な(2)フォトリソグラフィー法のニーズが高まっている。

40

## 【0006】

ここで、スクリーン印刷を用いる塗布方法においては、膜形成材料がチクソトロピー性を持たない場合には、ペーストの版離れが悪く、表面の平滑性が劣ったり、電極形成用のペーストを構成する無機粒子は、沈降が激しく、ペーストとしての保存安定性が不十分であって、長期保存の場合には再分散が困難となって、再使用ができなくなる等の問題があった。そこで、スクリーン印刷適性や粒子の沈降を改良するために、有機溶剤系のチクソトロピー剤として、例えば、水添加ヒマシ油、脂肪酸アמיד、表面処理炭酸カルシウム、有機ペントナイトなどの使用が提案されている（特開平11-154417）。しかしながら、感光性樹脂層によるパターンングを形成する場合には、これらは現像を阻害するという問題があった。

50

本発明は、以上のような事情に基づいてなされたものである。

【0007】

本発明の第1の目的は、作業性・保存安定性に優れ、現像性を低下させることなく、パターン形状に優れたFPDの構成要素（例えば誘電体層、隔壁、電極、抵抗体、蛍光体、カラーフィルター、ブラックマトリックス）を好適に形成することができる無機粉体含有樹脂組成物を提供することにある。

【0008】

本発明の第2の目的は、作業性に優れ、パターン形状に優れたFPDの構成要素が形成できるFPDの製造方法を提供することにある。

本発明のさらなる目的は、下記説明で明らかになるう。

10

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者らは上記課題を解決すべく鋭意検討を行った。その結果、疎水性シリカを含む無機粉体含有樹脂組成物を用いることにより、保存安定性や作業性に優れ、現像性を低下させることなく、精度の高いパターンを形成することができることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0010】

すなわち、本発明に係る無機粉体含有樹脂組成物は、少なくとも、(A)平均粒径が0.1～5μmである無機粉体、(B)結着樹脂、(C)光重合性モノマー、(D)光重合開始剤、および(E)平均一次粒径が1～50nmである疎水性シリカを含有することを特徴とする。

20

【0011】

この発明の好適な態様として、前記疎水性シリカのM値は40～80vol.%であり、前記前記結着樹脂は、アルカリ可溶性樹脂であり、前記光重合性モノマーは、エチレン性不飽和基含有化合物である。また、前記無機粉体は、導電性粉体、ガラス、黒色顔料から選ばれる少なくとも1種を含有し、導電性粉体、黒色顔料から選ばれる少なくとも1種およびガラスを含有し、またはガラスおよびフィラーを含有する。

【0012】

本発明に係るパターン形成方法は、本発明の無機粉体含有樹脂組成物からなる無機粉体含有樹脂層を基板上に形成し、当該無機粉体含有樹脂層を露光処理してパターンの潜像を形成し、当該無機粉体含有樹脂層を現像処理してパターン層を形成し、当該パターン層を焼成処理することにより、パターンを得ることを特徴とする。

30

【0013】

本発明のFPD用部材の製造方法は、前記パターン形成方法によりFPD用部材を製造する方法である。この発明の好適な態様として、フラットパネルディスプレイ用部材は、隔壁、電極、抵抗体、蛍光体、誘電体、カラーフィルターまたはブラックマトリックス用部材である。

【発明の効果】

【0014】

本発明の無機粉体含有樹脂組成物は、チクソトロピー性を有するので、作業性が良く、無機粒子等の成分の沈降が発生せず、保存安定性が良好である。本発明の無機粉体含有樹脂組成物を用いてパターンを形成すると、未露光部の基板上に現像残さは認められず、現像性が良好である。またパターンの欠けは認められず、高精細パターンの形成が可能である。本発明のFPD用部材の製造方法によれば、パターン形状が優れ、かつ表面の均一性が優れたFPDの構成要素を製造することができる。

40

【発明を実施するための最良の形態】

【0015】

以下、本発明について詳細に説明する。

<無機粉体含有樹脂組成物>

(A)無機粉体

50

本発明の組成物を構成する無機粉体の平均粒径は、 $0.1 \sim 5 \mu\text{m}$ であることが好ましい。この平均粒径が前記範囲内にあると、焼成時に緻密な膜が形成され、密着性が向上するという利点がある。

【0016】

無機粉体を構成する無機物質としては特に限定されるものではなく、当該組成物により形成される焼結体の用途（FPDの構成要素の種類）に応じて適宜選択することができる。

【0017】

ここに、FPDを構成する「誘電体層」および「隔壁」を形成するための無機粉体含有樹脂組成物に含有される無機粉体については、軟化点が $350 \sim 700$ （好ましくは $400 \sim 620$ ）の範囲内にあるガラス粉末を挙げることができる。ガラス粉末の軟化点が $400$ 未満である場合には、当該組成物による膜形成材料層の焼成工程において、結着樹脂などの有機物質が完全に分解除去されない段階でガラス粉末が溶融してしまうため、形成されるガラス焼結体中に有機物質の一部が残留し、この結果、得られる隔壁（ガラス焼結体）が着色されて、その光透過率が低下する傾向がある。一方、ガラス粉末の軟化点が $620$ を超える場合には、 $620$ より高温で焼成する必要があるために、ガラス基板に歪みなどが発生しやすい。

【0018】

好適なガラス粉末の具体例としては、I．酸化ビスマス、酸化ホウ素、酸化ケイ素（ $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ 系）の混合物、II．酸化亜鉛、酸化ホウ素、酸化ケイ素（ $\text{ZnO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ 系）の混合物、III．酸化ホウ素、酸化ケイ素、酸化アルミニウム（ $\text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ 系）の混合物、IV．酸化亜鉛、酸化ホウ素、酸化ケイ素（ $\text{ZnO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ 系）の混合物などを例示することができる。

【0019】

また、隔壁を形成する無機粉体として、製膜性、部材の安定性や緻密性を向上させることを目的として、酸化物微粒子を含有していることが好ましい。このような酸化物微粒子からなるフィラーとしては、たとえば酸化ケイ素、酸化アルミニウムおよび酸化マグネシウムが挙げられる。その含有量はガラス粉末 $100$ 質量％に対して、 $0.01 \sim 20$ 質量部、好ましくは $0.5 \sim 15$ 質量部の範囲で用いられる。

【0020】

FPDを構成する「電極」を形成するための無機粉体含有樹脂組成物に含有される無機粉体としては、導電性粉体が挙げられ、好ましくはAg、Au、Al、Ni、Ag-Pd合金、Co、CuおよびCrなどからなる金属からなる粉体を挙げることができる。

【0021】

また、電極に黒色を付与するために導電性粉末と上記金属の酸化物または複合酸化物とを併用することもできる。その含有量は無機粉体全量に対して $20 \sim 80$ 質量％である。

FPDを構成する「抵抗体」を形成するための無機粉体含有樹脂組成物に含有される無機粉体としては、 $\text{RuO}_2$ などからなる粉体を挙げることができる。

【0022】

FPDを構成する「蛍光体」を形成するための無機粉体含有樹脂組成物に含有される無機粉体としては、 $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Eu}_{3+}$ 、 $\text{Y}_2\text{SiO}_5 : \text{Eu}_{3+}$ 、 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12} : \text{Eu}_{3+}$ 、 $\text{YVO}_4 : \text{Eu}_{3+}$ 、 $(\text{Y}, \text{Gd})\text{BO}_3 : \text{Eu}_{3+}$ 、 $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 : \text{Mn}$ などの赤色用蛍光物質； $\text{Zn}_2\text{SiO}_4 : \text{Mn}$ 、 $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19} : \text{Mn}$ 、 $\text{BaMgAl}_{14}\text{O}_{23} : \text{Mn}$ 、 $\text{LaPO}_4 : (\text{Ce}, \text{Tb})$ 、 $\text{Y}_3(\text{Al}, \text{Ga})_5\text{O}_{12} : \text{Tb}$ などの緑色用蛍光物質； $\text{Y}_2\text{SiO}_5 : \text{Ce}$ 、 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17} : \text{Eu}_{2+}$ 、 $\text{BaMgAl}_{14}\text{O}_{23} : \text{Eu}_{2+}$ 、 $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2 : \text{Eu}_{2+}$ 、 $(\text{Zn}, \text{Cd})\text{S} : \text{Ag}$ などの青色用蛍光物質などからなる粉体を挙げることができる。

【0023】

FPDを構成する「カラーフィルター」を形成するための無機粉体含有樹脂組成物に含有される無機粉体としては、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Pb}_3\text{O}_4$ などの赤色用物質、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ などの緑色用物質、 $(\text{Al}_2\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}) \cdot \text{Na}_2\text{S}_4$ などの青色用物質などからなる粉体を挙げることができる。

【0024】

10

20

30

40

50

F P Dを構成する「ブラックマトリックス」を形成するための組成物に含有される無機粉体としては、黒色顔料が挙げられ、好ましくはNi、Mn、Fe、Cr、Coおよびこれらの酸化物、または複合酸化物が挙げられ、さらに好ましくはMn-Cu-Co複合酸化物、Mn-Zn-Co複合酸化物、Cr-Cu-Fe複合酸化物、 $\text{Co}_3\text{O}_4$ などからなる粉体を挙げるができる。

【0025】

このように、たとえば無機粉体として導電性粉体を含有するものは電極形成用の無機粉体含有樹脂組成物に、ガラスを含有するものは隔壁形成用の無機粉体含有樹脂組成物に、黒色顔料を含有するものはブラックマトリックス形成用の無機粉体含有樹脂組成物に用いることができる。

【0026】

ガラス粉末は、隔壁以外の構成要素（例えば誘電体層・電極・抵抗体・蛍光体・カラーフィルター・ブラックマトリックス）を形成するための組成物中に含有（併用）されていてもよい。たとえば、電極形成用の無機粉体含有樹脂組成物には、無機粉体として導電性粉体の他にガラス粉末を含有することができ、ブラックマトリックス形成用の無機粉体含有樹脂組成物には、無機粉体として黒色顔料の他にガラス粉末を含有することができる。これらの構成要素を得るための無機粉体含有樹脂組成物におけるガラス粉末の含有量は、無機粉体全量に対して、通常、90質量%以下、好ましくは、5～90質量%である。

【0027】

一例を示せば、電極については、併用するガラス粉体の含有割合は、無機粉体全量の30重量%以下であることが好ましく、20重量%以下であることが特に好ましい。

(B) 結着樹脂

本発明の無機粉体含有樹脂組成物を構成する結着樹脂としては、種々の樹脂を用いることができるが、アルカリ可溶性樹脂を30～100質量%の割合で含有する結着樹脂を用いることが好ましい。ここに、「アルカリ可溶性」とは、アルカリ性の現像液によって溶解し、目的とする現像処理が遂行される程度に溶解性を有する性質をいう。アルカリ可溶性樹脂を用いると、例えばカルボキシル基含有モノマーの含有量を変量することにより、アルカリ現像液に対する溶解速度やパターン形状をコントロールできるという利点がある。

【0028】

かかるアルカリ可溶性樹脂の具体例としては、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を挙げるができる。

このようなアルカリ可溶性樹脂のうち、特に好ましいものとしては、下記のモノマー(イ)とモノマー(ハ)との共重合体、モノマー(イ)、モノマー(ロ)およびモノマー(ハ)の共重合体などのアクリル樹脂を挙げるができる。

モノマー(イ)：カルボキシル基含有モノマー類

アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、クロトン酸、イタコン酸、シトラコン酸、メサコン酸、ケイ皮酸、コハク酸モノ(2-(メタ)アクリロイロキシエチル)、  
-カルボキシ-ポリカプロラクトンモノ(メタ)アクリレートなど。

モノマー(ロ)：OH基含有モノマー類

(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシプロピルなどの水酸基含有モノマー類；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などのフェノール性水酸基含有モノマー類など。

モノマー(ハ)：その他の共重合可能なモノマー類

(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2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸n-ラウリル、(メタ)アクリル酸ベンジル、(メタ)アクリル酸グリシジル、(メタ)アクリル酸ジシクロペンタニルなどのモノマー(イ)以外の(メタ)アクリル酸エステル類；メチル- (ヒドロキシメチル)アクリレート、エチル- (ヒドロキシメチル)アクリレート、n-ブチル- (ヒドロキシメチル)アクリレートなどの -ヒドロキシメチル基を有する

10

20

30

40

50

アクリレート；スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレンなどの芳香族ビニル系モノマー類；ブタジエン、イソプレンなどの共役ジエン類；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)アクリロイル基などの重合性不飽和基を有するマクロモノマー類など。

【0029】

上記モノマー(イ)とモノマー(ハ)との共重合体や、モノマー(イ)、モノマー(ロ)およびモノマー(ハ)の共重合体は、モノマー(イ)に由来する共重合成分の存在により、アルカリ可溶性を有するものとなる。中でもモノマー(イ)、モノマー(ロ)およびモノマー(ハ)の共重合体は、(A)無機粉体の分散安定性や後述するアルカリ現像液への溶解性の観点から特に好ましい。

【0030】

この共重合体におけるモノマー(イ)に由来する共重合成分の含有率は、好ましくは5~60質量%、特に好ましくは10~40質量%であり、モノマー(ロ)に由来する共重合成分の含有率は、好ましくは1~50質量%、特に好ましくは5~30質量%である。

【0031】

本発明の組成物に用いられるアルカリ可溶性樹脂として特に好ましい組成としては、メタクリル酸/メタクリル酸2-ヒドロキシプロピル/メタクリル酸n-ブチル共重合体や、メタクリル酸/コハク酸モノ(2-(メタ)アクリロイロキシエチル)/メタクリル酸2-ヒドロキシプロピル/メタクリル酸n-ブチル共重合体が挙げられる。

【0032】

上記アルカリ可溶性樹脂の分子量としては、Mwが5,000~5,000,000であることが好ましく、さらに好ましくは10,000~300,000である。

また、本発明の無機粉体含有樹脂組成物におけるアルカリ可溶性樹脂の含有割合としては、無機粉体100質量部に対して、通常、1~200質量部であり、好ましくは、5~100質量部、特に好ましくは、10~80質量部である。

【0033】

(C)光重合性モノマー

本発明の組成物を構成する光重合性モノマーは、露光により重合し現像液に対する溶解性が減少する物質である。このような光重合性モノマーとしては、露光により重合し、露光部分をアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性にする物質を挙げることができる。光重合性モノマーとして、このような露光によりアルカリ不溶性等にする物質を用いると、露光部と未露光部のアルカリ現像液に対するコントラストを付けやすくなり、パターンの高精細化やパターン形状をコントロールしやすくなるという利点がある。このような露光によりアルカリ不溶性等にする物質としては、たとえばエチレン性不飽和基含有化合物、好ましくは多官能(メタ)アクリレートを挙げることができる。

【0034】

エチレン性不飽和基含有化合物の具体例としては、エチレングリコール、プロピレングリコールなどのアルキレングリコールのジ(メタ)アクリレート類；ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールなどのポリアルキレングリコールのジ(メタ)アクリレート類；両末端ヒドロキシポリブタジエン、両末端ヒドロキシポリイソプレン、両末端ヒドロキシポリカプロラクトンなどの両末端ヒドロキシシル化重合体のジ(メタ)アクリレート類；

グリセリン、1,2,4-ブタントリオール、トリメチロールアルカン、テトラメチロールアルカン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトールなどの3価以上の多価アルコールのポリ(メタ)アクリレート類；3価以上の多価アルコールのポリアルキレングリコール付加物のポリ(メタ)アクリレート類；1,4-シクロヘキサジオール、1,4-ベンゼンジオール類などの環式ポリオールのポリ(メタ)アクリレート類；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、ウレタン(メタ)アクリレート、アルキド樹脂(メタ)アクリレート、シリコーン樹脂(メタ)アクリレート、スピラン樹脂(メタ)アクリレート等のオリゴ(メタ)アクリレート類などを挙げることができ

10

20

30

40

50

、これらは単独でまたは2種以上を組み合わせて使用することができる。

【0035】

これらのうち、トリメチロールプロパントリアクリレート等が特に好ましく用いられる。

上記多官能性(メタ)アクリレートの分子量としては、100~2,000であることが好ましい。

【0036】

本発明の無機粉体含有樹脂組成物におけるエチレン性不飽和基含有化合物の含有割合としては、無機粉体100質量部に対して、通常、5~50質量部であり、好ましくは、10~40質量部である。

10

【0037】

(D) 光重合開始剤

本発明の無機粉体含有樹脂組成物に用いられる光重合開始剤の具体例としては、ベンジル、ベンゾイン、ベンゾフェノン、カンファーキノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、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-2-フェニルアセトフェノン、2-メチル-[4'-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノ-1-プロパノン、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-オンなどのカルボニル化合物；アゾイソブチロニトリル、4-アジドベンズアルデヒドなどのアゾ化合物あるいはアジド化合物；メルカプタンジスルフィド、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-フェニルホスフィンオキサイドなどの有機硫黄化合物；ベンゾイルパーオキシド、ジ-tert-ブチルパーオキシド、tert-ブチルヒドロパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、パラメタンヒドロパーオキシドなどの有機パーオキシド；1,3-ビス(トリクロロメチル)-5-(2'-クロロフェニル)-1,3,5-トリアジン、2-[2-(2-フラニル)エチレニル]-4,6-ビス(トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジンなどのトリハロメタン類；2,2'-ビス(2-クロロフェニル)4,5,4',5'-テトラフェニル1,2'-ピイミダゾールなどのイミダゾール二量体などを挙げることができる。これらは単独でまたは2種以上を組み合わせて使用することができる。

20

【0038】

本発明の組成物における光重合開始剤の含有割合としては、光重合性モノマー100質量部に対して、通常、5~100質量部であり、好ましくは、10~50質量部である。

30

(E) 疎水性シリカ

本発明の組成物を構成する疎水性シリカは、増粘・チクソトロピー剤として含有される。疎水性シリカを用いると、シリカ粒子間の相互作用のため、樹脂・溶媒同士の相互作用が生じ、本組成物は三次元網目構造をとる。このようにして疎水性シリカは、増粘・チクソトロピー剤としての機能を発現する。このため、疎水性シリカを用いることにより、スクリーン印刷を用いる塗布方法においては、膜形成材料がチクソ性を持つことで、ペーストの版離れに優れ、スクリーン版のメッシュ形状が膜形成材料層の表面に転写されるといった問題が軽減可能となる。また、樹脂・溶媒同士の相互作用により三次元網目構造をとるため、樹脂・溶媒中で無機粉体の沈降を抑制でき、保存安定性に優れた組成物を得ることができる。また、この三次元網目構造により未露光部への現像液の浸透を促進するため、現像性に優れた組成物を得ることができ、従って得られるFPDの構成要素のパターン形状が良好なものになるという効果を有する。更に、このような膜形成材料層を焼成して形成される無機パターンからは、均一なパネル部材を形成することが可能となる。

40

【0039】

上記疎水性シリカの製造方法としては、沈殿シリカ法、炭酸カルシウム・シリカ複合粒子法、シリカスラリー法、フュームドシリカ法、溶融球状シリカ法等が挙げられる。その中でも、高度に精製した四塩化珪素を酸水素炎中で高温加水分解するフュームドシリカ法が好ましい。

【0040】

50



このように製造されたシリカの中で、親水性シリカよりも表面を疎水性化処理した疎水性シリカの方が、本発明の感光性樹脂や溶媒等との相互作用を生じやすいので、より三次元網目構造をとりやすく、より強いチクソトロピー性を付与することが可能である。

#### 【0041】

疎水化処理は、例えば、上記シリカにアルキル基を有するシラン化合物を作用させることにより行われる。

本発明で用いる疎水性シリカのM値は40～80 vol.%が好ましく、より好ましくは50～70 vol.%、さらに好ましくは55～65 vol.%である。

#### 【0042】

ここで、M値とはシリカ表面疎水基による疎水化処理の指標である。疎水性シリカを添加した水にメタノールを滴下し、シリカが完全に湿潤したときのメタノール濃度 (vol.%) で示され、M値が大きいほど疎水性が強い。疎水性シリカは水には浮遊するが、メタノールには完全に懸濁する。このことを利用し、以下の方法によって測定した修飾疎水度をM値として、シリカ表面疎水基による疎水化処理の指標とした。

10

#### 【0043】

疎水性シリカ0.2gを容量250mLのビーカー中の50mLの水に添加する。メタノールをピュレットからシリカの全量が懸濁するまで滴下する。この際ビーカー内の溶液をマグネティックスターラーで常時攪拌する。疎水性シリカの全量が溶液中に懸濁せられた時点を終点とし、終点におけるビーカーの液体混合物のメタノールの容量百分率をM値とする。

20

#### 【0044】

また、本発明で用いる疎水性シリカの比表面積は50～300m<sup>2</sup>/gが好ましく、より好ましくは70～250m<sup>2</sup>/g、さらに好ましくは80～200m<sup>2</sup>/gである。また、疎水性シリカの一次粒子径は1～50nmで、より好ましくは5～30nm、さらに好ましくは7～20nmである。この一次粒子径が前記範囲内にあると、無機粉体含有樹脂組成物中で、他の無機粉体や有機組成物と相互作用を生じ、より強いチクソトロピー性を付与することができるという利点がある。

#### 【0045】

本発明における好ましい疎水性シリカの具体例としては、

株式会社トクヤマ製「PM-20(65)」、「PM-20L(65)」、「HM-30S(64)」、「HM-20L(64)」、「KS-20SC(55)」、「DM-30S(52)」

30

などが挙げられる(カッコ内の数字はM値を示す。 )。

#### 【0046】

上記疎水性シリカは、1種単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。また疎水性シリカ以外のチクソトロピー剤が並存していてもよい。本発明の組成物における疎水性シリカの含有割合としては、無機粉体100質量部に対して、0.1～9質量部が好ましく、より好ましくは0.3～7質量部、さらに好ましくは0.5～5質量部である。

#### 【0047】

##### < 溶媒 >

本発明の無機粉体含有樹脂組成物には、通常、適当な流動性または可塑性、良好な膜形成性を付与するために溶剤が含有される。用いられる溶剤としては、無機粒子との親和性、アルカリ可溶性樹脂等の結着樹脂の溶解性が良好で、無機粉体含有樹脂組成物に適度な粘性を付与できると共に、乾燥されることにより容易に蒸発除去できるものであることが好ましい。

40

#### 【0048】

また、特に好ましい溶剤として、標準沸点(1気圧における沸点)が100～200であるケトン類、アルコール類およびエステル類(以下、これらを「特定溶剤」という。)を挙げることができる。

50

## 【0049】

かかる特定溶剤の具体例としては、ジエチルケトン、メチルブチルケトン、ジブロピルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類；n-ペンタノール、4-メチル-2-ペンタノール、シクロヘキサノール、ジアセトンアルコールなどのアルコール類；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、エチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテルなどのエーテル系アルコール類；酢酸-n-ブチル、酢酸アミルなどの飽和脂肪族モノカルボン酸アルキルエステル類；乳酸エチル、乳酸-n-ブチルなどの乳酸エステル類；メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチル-3-エトキシプロピオネートなどのエーテル系エステル類などを例示することができ、これらのうち、メチルブチルケトン、シクロヘキサノン、ジアセトンアルコール、エチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、乳酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチル-3-エトキシプロピオネートなどが好ましい。これらの特定溶剤は、単独でまたは2種以上を組み合わせて使用することができる。

10

## 【0050】

特定溶剤以外の溶剤の具体例としては、エチルセロソルブ、メチルセロソルブ、テルピネオール、ブチルカルビトールアセテート、ブチルカルビトール、イソプロピルアルコール、ベンジルアルコールなどを挙げるができる。

20

## 【0051】

本発明の無機粉体含有樹脂組成物における溶剤の含有割合としては、良好な膜形成性（流動性または可塑性）が得られる範囲内において適宜選択することができる。

## &lt;添加剤&gt;

また、本発明の無機粉体含有樹脂組成物には、任意成分として、可塑剤、分散剤、現像促進剤、接着助剤、ハレーション防止剤、レベリング剤、保存安定剤、消泡剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、増感剤、連鎖移動剤などの各種添加剤が含有されてもよい。

## 【0052】

本発明の無機粉体含有樹脂組成物は、上記無機粉体、結着樹脂、光重合性モノマー、光重合開始剤、疎水性シリカ、および溶剤と必要に応じて上記任意成分を、ロール混練機、ミキサー、ホモミキサー、ボールミル、ビーズミルなどの混練機を用いて混練することにより調製することができる。

30

## 【0053】

上記のようにして調製される無機粉体含有樹脂組成物は、従来において公知の膜形成材料層の形成方法、すなわち、スクリーン印刷法などによって当該組成物をガラス基板の表面に直接塗布し、塗膜を乾燥することにより膜形成材料層を形成する方法においてもっとも好適に使用することができる。

## 【0054】

上記のようにして調製される無機粉体含有樹脂組成物は、塗布に適した流動性を有するペースト状の組成物であり、その粘度は、通常100~1,000,000cp、好ましくは500~300,000cpである。

40

## 【0055】

塗膜の乾燥条件としては、例えば、50~150で0.5~30分間程度であり、乾燥後における溶剤の残存割合（無機粉体含有樹脂層中の含有率）は、通常2質量%以内である。

## 【0056】

上記のようにして支持フィルム上に形成される無機粉体含有樹脂層の厚さとしては、無機粒子の含有率やサイズなどによっても異なるが、例えば1~500μmである。

## &lt;パターン形成方法およびFPD用部材の製造方法&gt;

本発明のパターン形成方法は、本発明の無機粉体含有樹脂組成物を用いて、スクリーン印刷法などによって当該組成物をガラス基板の表面に直接塗布し無機粉体含有樹脂層を基

50

板上に形成し、当該無機粉体含有樹脂層を露光処理してパターン形成し、当該無機粉体含有樹脂層を現像処理してパターン層を形成し、当該パターン層を焼成処理することにより、無機パターンを形成することを特徴とし、FPD用部材の製造方法は、このパターン形成方法により無機パターンを有するパネル部材を形成することを特徴とする。以下に、各工程について説明する。

【0057】

(i) 無機粉体含有樹脂層の形成工程

無機粉体含有樹脂層は、本発明の無機粉体含有樹脂組成物を基板上に塗布することによって形成することができる。

【0058】

無機粉体含有樹脂組成物の塗布方法としては、スクリーン印刷法、ロール塗布法、回転塗布法、流延塗布法など種々の方法が挙げられ、本発明の無機粉体含有樹脂組成物を塗布した後、塗膜を乾燥する方法により、無機粉体含有樹脂層を形成することができる。なお、上記工程をn回繰り返すことでn層の積層体を形成してもよい。

【0059】

(ii) 露光工程

無機粉体含有樹脂層の表面に、露光用マスクを介して紫外線などの放射線の選択的照射(露光)を行う方法や、レーザー光を走査する方法などで、パターンの潜像を形成する。ここに、放射線照射装置としては、フォトリソグラフィ法で一般的に使用されている紫外線照射装置、半導体および液晶表示装置を製造する際に使用されている露光装置、レーザー装置などが用いられるが、特に限定されるものではない。

【0060】

(iii) 現像工程

露光された無機粉体含有樹脂層を現像して、無機粉体含有樹脂層のパターンを形成する。ここに、現像処理条件としては、無機粉体含有樹脂層の種類に応じて、現像液の種類・組成・濃度、現像時間、現像温度、現像方法(例えば浸漬法、揺動法、シャワー法、スプレー法、パドル法など)、現像装置などを適宜選択することができる。

【0061】

(iv) 焼成工程

無機粉体含有樹脂層のパターンを焼成処理して、無機粉体含有樹脂層の残留部における有機物質を焼失させる。この工程により、無機粉体含有樹脂層のパターンから、誘電体層、隔壁、電極、抵抗体、蛍光体、カラーフィルター、ブラックマトリックス等のFPD構成要素が形成される。

【0062】

ここに、焼成処理の温度としては、無機粉体含有樹脂層(残留部)中の有機物質が焼失される温度であることが必要であり、通常、400~600である。また、焼成時間は、通常10~90分間である。

【0063】

以下、上記各工程に用いられる材料、各種条件などについて説明する。

<基板>

基板材料としては、例えばガラス、シリコン、ポリカーボネート、ポリエステル、芳香族アミド、ポリアミドイミド、ポリイミドなどの絶縁性材料からなる板状部材が挙げられる。この板状部材の表面に対しては、必要に応じて、シランカップリング剤などによる薬品処理;プラズマ処理;イオンプレーティング法、スパッタリング法、気相反応法、真空蒸着法などによる薄膜形成処理のような適宜の前処理を施されていてもよい。

【0064】

なお、本発明においては、基板として、耐熱性を有するガラスを用いることが好ましい。ガラス基板としては、例えばセントラル硝子(株)製CP600Vを好ましいものとして挙げることができる。

【0065】

10

20

30

40

50

< 露光用マスク >

本発明の製造方法による露光工程において使用される露光用マスクの露光パターンとしては、材料によって異なるが、一般的に10～500 μm幅のストライプである。

【0066】

< 現像液 >

本発明の製造方法による現像工程で使用される現像液としては、アルカリ現像液を好ましく使用することができる。

【0067】

なお、結着樹脂としてアルカリ可溶性樹脂を使用した場合、無機粉体含有樹脂層に含有される無機粒子は、アルカリ可溶性樹脂により均一に分散されているため、アルカリ性溶液で、結着樹脂であるアルカリ可溶性樹脂を溶解させ、洗浄することにより、無機粒子も同時に除去される。

【0068】

アルカリ現像液の有効成分としては、例えば水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、リン酸水素ナトリウム、リン酸水素ニアンモニウム、リン酸水素ニカリウム、リン酸水素二ナトリウム、リン酸二水素アンモニウム、リン酸二水素カリウム、リン酸二水素ナトリウム、ケイ酸リチウム、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、ホウ酸リチウム、ホウ酸ナトリウム、ホウ酸カリウム、アンモニアなどの無機アルカリ性化合物；テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルヒドロキシエチルアンモニウムヒドロキシド、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノイソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、エタノールアミンなどの有機アルカリ性化合物などを挙げることができる。

【0069】

アルカリ現像液は、前記アルカリ性化合物の1種または2種以上を水などに溶解させることにより調製することができる。ここに、アルカリ性現像液におけるアルカリ性化合物の濃度は、通常0.001～10質量%であり、好ましくは0.01～5質量%である。なお、アルカリ現像液による現像処理がなされた後は、通常、水洗処理が施される。

【実施例】

【0070】

以下、本発明の実施例について説明するが、本発明はこれらによって限定されるものではない。なお、以下において「部」は「質量部」を示す。また、実施例における各評価方法を下記に示す。

【0071】

[アルカリ可溶性樹脂のMw]

東ソー株式会社製ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)(商品名HLC-802A)によりポリスチレン換算の重量平均分子量を測定した。

【0072】

[チクソトロピー性]

コーンプレート型の回転粘度計であるE型粘度計(東機産業株式会社製「TV-33形粘度計コーンプレートタイプ」)により、分散し、5で一日保存した後の無機粉体含有樹脂組成物についてTI値を測定した。ここで、TI値(チクソトロピックインデクス)は構造粘性を示す指数である。通常、E型粘度計での測定では、1rpmで測定した粘度を10rpmで測定した粘度で割った値である。TI値が1に近いほどニュートン流動になり、TI値が大きくなるほど構造粘性があり、液垂れしにくく作業性・印刷性に優れたペーストである。

【0073】

$TI = \frac{N1}{N2}$  (回転数N1での粘度) / (回転数N2での粘度)  
ここで、 $N2 > N1$ である。

[保存安定性]

三ヶ月間保存した後の無機粉体含有樹脂組成物について、無機粒子が沈降しているか否かを観察した。沈降していなければ、保存安定性は良好として評価した。沈降していれば、保存安定性は不良として評価した。表1では、良好を○、不良を×と表記した。

【0074】

[現像性]

無機粉体含有樹脂層を現像した後、得られたパターンを光学顕微鏡にて観察した。表1では、未露光部の基板に現像残さは認められず、かつパターンの欠けは認められない場合を○、未露光部の基板に現像残さは認められないものの、パターンの欠けが認められる場合を△、未露光部の基板に現像残さが認められ、かつパターンの欠けも認められる場合を×と表記した。

10

【0075】

[焼成後のパターンの評価]

パネルを切断して小片にし、パターン断面を走査型電子顕微鏡(日立製作所製「S4200」)で観察し、パターンの幅および高さを計測した。

【0076】

[版離れ]

ガラス基板に無機粉体含有樹脂組成物をスクリーン印刷により塗布したときの版離れを観察した。表1では、塗布直後に印刷版から無機粉体含有樹脂組成物が離れる場合を○、塗布した後、印刷版から無機粉体含有樹脂組成物が離れるまでに若干の時間差が認められる場合を△、塗布した後、印刷版から無機粉体含有樹脂組成物が離れるまでに時間差が認められ、かつ膜厚の面内ばらつきが生じる場合を×と表記した。

20

【0077】

[版目詰り]

ガラス基板に無機粉体含有樹脂組成物をスクリーン印刷により塗布したときの版詰りの有無を観察した。表1では、10回印刷を繰り返したとき、塗布できずにかすれたり、膜厚の面内ばらつきが多く認められた場合を「有」、10回印刷を繰り返したとき、膜厚の面内ばらつきが少なく、均一な無機粉体含有樹脂層を形成することができた場合を「無」と表記した。

【0078】

<実施例1>

30

(1) 無機粉体含有樹脂組成物の調製

無機粉体としてAg粉体(平均粒径 $2.2\mu\text{m}$ )100部、 $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系ガラスフリット(平均粒径 $3.8\mu\text{m}$ 、不定形、軟化点 $530^\circ\text{C}$ )10部、アルカリ可溶性樹脂(以下「アルカリ可溶性樹脂(B1)」という)としてメタクリル酸/メタクリル酸2-ヒドロキシプロピル/メタクリル酸-n-ブチル/(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル=15/15/40/30(質量%)共重合体( $M_w=26,000$ )10部、エチレン性不飽和基含有化合物(以下「エチレン性不飽和基含有化合物(C1)」という)としてトリメチロールプロントリアクリレート8部、光重合開始剤(以下「光重合開始剤(D1)」という)としてビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-フェニルホスフィンオキサイド2部、疎水性シリカとして、株式会社トクヤマ製「PM-20」(M

40

【0079】

(2) 無機粉体含有樹脂層の形成

ガラス基板に無機粉体含有樹脂組成物(I)をスクリーン印刷により塗布したのち、100℃のクリーンオープンで10分乾燥して、厚さ $12\mu\text{m}$ の無機粉体含有樹脂層を形成した。スクリーン印刷の際、当該無機粉体含有樹脂組成物(I)はチクソ性を有するた

50

め、版離れも良く、膜厚の面内ばらつきの少ない均一な層を形成することが出来た。版目詰りもなかった。

【0080】

(3) 無機粉体含有樹脂層の露光工程

ガラス基板上に形成された無機粉体含有樹脂層に対して、ライン幅  $60\ \mu\text{m}$ 、スペース幅  $60\ \mu\text{m}$  のストライプ状ネガ用露光用マスクを介して、超高圧水銀灯により  $g$  線 ( $436\ \text{nm}$ )、 $h$  線 ( $405\ \text{nm}$ )、 $i$  線 ( $365\ \text{nm}$ ) の混合光を照射した。その際の露光量は、 $365\ \text{nm}$  のセンサーで測定した照度換算で  $500\ \text{mJ}/\text{cm}^2$  とした。

【0081】

(4) 現像工程

露光処理された無機粉体含有樹脂層に対して、液温  $30^\circ\text{C}$  の  $0.3$  質量%炭酸ナトリウム水溶液を現像液とするシャワー法による無機粉体含有樹脂層の現像処理を  $60$  秒間行い、続いて、超純水を用いて水洗を行った。これにより、紫外線が照射されていない未硬化の無機粉体含有樹脂層を除去し、無機粉体含有樹脂層パターンを形成した。このパターンを光学顕微鏡にて観察したところ、未露光部の基板上に現像残さは認められず、かつパターンの欠けは認められなかった。このように現像性は良好であった。

【0082】

(5) 焼成工程

無機粉体含有樹脂層のパターンが形成されたガラス基板を焼成炉内で  $580^\circ\text{C}$  の温度雰囲気下で  $30$  分間にわたり焼成処理を行った。これによりガラス基板の表面にパターン幅  $60\ \mu\text{m}$ 、厚み  $6\ \mu\text{m}$  の電極が形成されてなるパネル材料を得ることができた。

【0083】

<実施例2>

(1) 無機粉体含有樹脂組成物の調製

無機粉体として  $\text{Ni}$  粉体 (平均粒径  $0.2\ \mu\text{m}$ )  $100$  部、 $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$  系ガラスフリット (平均粒径  $3.8\ \mu\text{m}$ 、不定形、軟化点  $530^\circ\text{C}$ )  $10$  部、アルカリ可溶性樹脂 (B1)  $10$  部、エチレン性不飽和基含有化合物 (C1)  $8$  部、光重合開始剤 (D1)  $2$  部、疎水性シリカとして、株式会社トクヤマ製「PM-20」(M値  $65\ \text{vol.}\%$ 、平均一次粒子径  $12\ \text{nm}$ )  $1$  部、および溶剤としてテルピネオール  $6$  部を攪拌脱泡装置で混練りした後、三本ロールで分散することにより、無機粉体含有樹脂組成物 (II) を調製した。得られた組成物の保存安定性を観察したところ、分散直後、 $5^\circ\text{C}$  で三ヶ月間保存した後についても、無機粒子は沈降しておらず、保存安定性は良好であった。また、 $\text{TI}$  値は  $2.5$  でチクソ性を示し、液垂れがなく、作業性・印刷性に優れていた。

【0084】

(2) 無機粉体含有樹脂層の形成

ガラス基板上に無機粉体含有樹脂組成物 (II) をスクリーン印刷により塗布したのち、 $120^\circ\text{C}$  のクリーンオープンで  $20$  分乾燥して、厚さ  $4\ \mu\text{m}$  の無機粉体含有樹脂層を形成した。スクリーン印刷の際、当該無機粉体含有樹脂組成物 (II) はチクソ性を有するため、版離れも良く、膜厚の面内ばらつきの少ない均一な層を形成することが出来た。版目詰りもなかった。

【0085】

(3) 無機粉体含有樹脂層の露光工程

ガラス基板上に形成された無機粉体含有樹脂層に対して、ライン幅  $60\ \mu\text{m}$ 、スペース幅  $60\ \mu\text{m}$  のストライプ状ネガ用露光用マスクを介して、超高圧水銀灯により  $g$  線 ( $436\ \text{nm}$ )、 $h$  線 ( $405\ \text{nm}$ )、 $i$  線 ( $365\ \text{nm}$ ) の混合光を照射した。その際の露光量は、 $365\ \text{nm}$  のセンサーで測定した照度換算で  $1000\ \text{mJ}/\text{cm}^2$  とした。

【0086】

(4) 現像工程

露光処理された無機粉体含有樹脂層に対して、液温  $30^\circ\text{C}$  の  $0.3$  質量%炭酸ナトリウム水溶液を現像液とするシャワー法による無機粉体含有樹脂層の現像処理を  $120$  秒間行

10

20

30

40

50

い、続いて、超純水を用いて水洗を行った。これにより、紫外線が照射されていない未硬化の無機粉体含有樹脂層を除去し、無機粉体含有樹脂層パターンを形成した。このパターンを光学顕微鏡にて観察したところ、未露光部の基板上に現像残さは認められず、かつパターンの欠けは認められなかった。このように現像性は良好であった。

【0087】

(5) 焼成工程

無機粉体含有樹脂層のパターンが形成されたガラス基板を焼成炉内で580の温度雰囲気下で30分間にわたり焼成処理を行った。これによりガラス基板の表面にパターン幅60 $\mu\text{m}$ 、厚み2 $\mu\text{m}$ のブラックマトリクスが形成されてなるパネル材料を得ることができた。

10

【0088】

<実施例3>

(1) 無機粉体含有樹脂組成物の調製

無機粉体として $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ 系ガラス粉末(平均粒径2.5 $\mu\text{m}$ 、軟化点560)90部、フィラーとして $\text{SiO}_2$ (平均粒径3.0 $\mu\text{m}$ )10部、アルカリ可溶性樹脂(以下アルカリ可溶性樹脂(B2)という)として(メタ)アクリル酸ベンジル/エチル-(ヒドロキシメチル)アクリレート=50/50(質量%)共重合体( $M_w = 17,000$ )25部、エチレン性不飽和基含有化合物(以下「エチレン性不飽和基含有化合物(C2)という)としてペンタエリスリトール8部、光重合開始剤(以下「光重合開始剤(D2)という)として2-メチル-[4'-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノ-1-プロパノン0.5部、疎水性シリカとして、株式会社トクヤマ製「PM-20」(M値65vol.%、平均一次粒子径12nm)1部、および溶剤としてテルピネオール30部を攪拌脱泡装置で混練りした後、三本ロールで分散することにより、無機粉体含有樹脂組成物(III)を調製した。得られた組成物の保存安定性を観察したところ、分散直後、5で三ヶ月間保存した後についても、無機粒子は沈降しておらず、保存安定性は良好であった。また、TI値は2.2でチクソ性を示し、液垂れがなく、作業性・印刷性に優れていた。

20

【0089】

(2) 無機粉体含有樹脂層の形成

ガラス基板上に無機粉体含有樹脂組成物(III)をスクリーン印刷により塗布したのち、100のクリーンオープンで20分乾燥して、厚さ40 $\mu\text{m}$ の無機粉体含有樹脂層を形成した。この工程を三回繰り返し、120 $\mu\text{m}$ の無機粉体含有樹脂積層体を形成した。スクリーン印刷の際、当該無機粉体含有樹脂組成物(III)はチクソ性を有するため、版離れも良く、膜厚の面内ばらつきの少ない均一な層を形成することが出来た。版目詰りもなかった。

30

【0090】

(3) 無機粉体含有樹脂層の露光工程

ガラス基板上に形成された無機粉体含有樹脂層に対して、ライン幅70 $\mu\text{m}$ 、スペース幅20 $\mu\text{m}$ のストライプ状ネガ用露光用マスクを介して、超高圧水銀灯によりg線(436nm)、h線(405nm)、i線(365nm)の混合光を照射した。その際の露光量は、365nmのセンサーで測定した照度換算で100 $\text{mJ}/\text{cm}^2$ とした。

40

【0091】

(4) 現像工程

露光処理された無機粉体含有樹脂層に対して、液温23の0.5質量%炭酸ナトリウム水溶液を現像液とするシャワー法による無機粉体含有樹脂層の現像処理を30秒間行い、続いて、超純水を用いて水洗を行った。これにより、紫外線が照射されていない未硬化の無機粉体含有樹脂層を除去し、無機粉体含有樹脂層パターンを形成した。このパターンを光学顕微鏡にて観察したところ、未露光部の基板上に現像残さは認められず、かつパターンの欠けは認められなかった。このように現像性は良好であった。

【0092】

50

## (5) 焼成工程

無機粉体含有樹脂層のパターンが形成されたガラス基板を焼成炉内で600の温度雰囲気下で30分間にわたり焼成処理を行った。これによりガラス基板の表面にパターン幅70 $\mu$ m、厚み120 $\mu$ mの隔壁が形成されてなるパネル材料を得ることができた。

## 【0093】

## &lt;実施例4～6&gt;

無機粉体含有樹脂組成物(I)における疎水性シリカの代わりに、疎水性シリカである株式会社トクヤマ製「HM-30S」(M値64vol.%、平均一次粒子径7.0nm)、「HM-20L」(M値64vol.%、平均一次粒子径12nm)、「KS-20SC」(M値55vol.%、平均一次粒子径12nm)を用いた以外は実施例1と同様にして、無機粉体含有樹脂組成物(IV)～(VI)を調製した。実施例1と同様の工程で塗布し、露光、現像、焼成した無機粉体含有樹脂層の評価結果を表1に示した。

## 【0094】



【 表 1 】

実施例	組成物	無機粉体		アルカリ可溶樹脂	エチレン性不飽和基含有化合物	光重合開始剤	疎水性ナノシリカ		溶媒	TI値	版離れ	版目詰り	保存安定性	現像性
		A	A				M値	グレード						
1	I	Ag (100部)	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (10部)	B1 (10部)	C1 (8部)	D1 (2.0部)	65	PM-20 (1.0部)	テルビネオール	2.0	○	無	○	○
2	II	Ni (100部)	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (10部)	B1 (10部)	C1 (8部)	D1 (2.0部)	65	PM-20 (1.0部)	テルビネオール	2.5	○	無	○	○
3	III	SiO <sub>2</sub> (10部)	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (90部)	B2 (25部)	C2 (8部)	D2 (0.5部)	65	PM-20 (1.0部)	テルビネオール	2.2	○	無	○	○
4	IV	Ag (100部)	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (10部)	B1 (10部)	C1 (8部)	D1 (2.0部)	64	HM-30S (0.5部)	テルビネオール	1.9	○	無	○	○
5	V	Ag (100部)	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (10部)	B1 (10部)	C1 (8部)	D1 (2.0部)	64	HM-20L (3.0部)	テルビネオール	1.9	○	無	○	○
6	VI	Ag (100部)	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (10部)	B1 (10部)	C1 (8部)	D1 (2.0部)	55	KS-20SC (5.0部)	テルビネオール	1.8	○	無	○	○

【 0 0 9 5 】

10

20

30

40

50

## &lt; 比較例 1 (無機粉体含有樹脂組成物の調製) &gt;

無機粉体含有樹脂組成物 (I) における疎水性シリカを用いない以外は実施例 1 と同様にして、無機粉体含有樹脂組成物 (VII) を調製した。また、実施例 1 と同様の工程で塗布し、露光、現像、焼成した無機粉体含有樹脂層の評価結果を表 2 に示した。得られた組成物の保存安定性を観察したところ、分散直後には無機粒子の沈降が観察された。また、T I 値は 1 でニュートン流動を示し、液垂れが生じ、作業性・印刷性が悪かった。

【0096】

また、無機粉体含有樹脂組成物 (VII) を用いた以外は実施例 1 と同様にしてガラス基板上にスクリーン印刷により塗布したところ、チクソ性を持たないため、版離れが悪く均一な無機粉体含有樹脂層を得られなかった。版目詰りも認められた。

10

【0097】

## &lt; 比較例 2 (無機粉体含有樹脂組成物の調製) &gt;

無機粉体含有樹脂組成物 (I) における疎水性シリカの代わりに、親水性シリカである株式会社トクヤマ製「QS-102」を用いた以外は実施例 1 と同様にして、無機粉体含有樹脂組成物 (VIII) を調製した。また、実施例 1 と同様の工程で塗布し、露光、現像、焼成した無機粉体含有樹脂層の評価結果を表 2 に示した。得られた組成物の保存安定性を観察したところ、分散直後には無機粒子の沈降は見られなかったが、5 で三ヶ月保存した後に沈降が観察された。また、T I 値は 1.1 でニュートン流動を示し、液垂れが生じ、作業性・印刷性が悪かった。

20

【0098】

また、無機粉体含有樹脂組成物 (VIII) を用いた以外は実施例 1 と同様にしてガラス基板上にスクリーン印刷により塗布したところ、チクソ性を持たないため、版離れが悪く均一な無機粉体含有樹脂層を得られなかった。版目詰りも認められた。

【0099】

## &lt; 比較例 3 ~ 6 &gt;

無機粉体含有樹脂組成物 (I) における疎水性シリカの代わりに、親水性シリカである株式会社トクヤマ製「QS-10」、「CP-102」、サンノブコ株式会社製「SNシクナー4040 (水添加ヒマシ油)」、株式会社ホーゲン製「エスペンN-400 (有機ペントナイト)」を用いた以外は実施例 1 と同様にして、無機粉体含有樹脂組成物 (IX) ~ (XII) を調製した。実施例 1 と同様の工程で塗布し、露光、現像、焼成した無機粉体含有樹脂層の評価結果を表 2 に示した。

30

【0100】

組成物 (IX) および組成物 (X) では、T I 値は小さく、チクソ性がなく、ニュートン流動を示し、液垂れが生じ、作業性・印刷性が悪かった。保存後には、無機粒子の沈降が認められ、保存安定性が悪かった。版目詰りも認められた。組成物 (XI) および組成物 (XII) では、T I 値は大きく、チクソ性が認められ、液垂れがなく、作業性・印刷性は良好であり、保存後にも無機粒子の沈降は認められず、保存安定性も良好であった。版目詰りもなかった。しかし無機粉体含有樹脂層を現像した後、パターンを光学顕微鏡にて観察したところ、未露光部の基板上に現像残さが認められ、パターンの表面は膜減りを起し、かつパターンの欠けも認められるなど、現像性が悪かった。このように、シリカであっても親水性のシリカでは、疎水性シリカのような効果は認められなかった。

40

【0101】

【 表 2 】

比較例	組成物	無機粒子		アルカリ可溶樹脂	エチレン性不飽和基含有化合物	光重合開始剤	チタートビニル剤グレード	溶媒	T値	版離れ	版目詰り	保存安定性	現像性
		ガラス	ファイバー										
比較例 1	VII	Ag (100部)	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (10部)	B1 (10部)	C1 (8部)	D1 (2.0部)	-	テルピネオール	1.0	×	有	×	△
比較例 2	VIII	Ag (100部)	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (10部)	B1 (10部)	C1 (8部)	D1 (2.0部)	QS-120 (1.0部)	テルピネオール	1.1	△	有	×	△
比較例 3	IX	Ag (100部)	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (10部)	B1 (10部)	C1 (8部)	D1 (2.0部)	QS-10 (1.0部)	テルピネオール	1.1	△	有	×	△
比較例 4	X	Ag (100部)	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (10部)	B1 (10部)	C1 (8部)	D1 (2.0部)	CP-102 (1.0部)	テルピネオール	1.2	×	有	×	△
比較例 5	XI	Ag (100部)	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (10部)	B1 (10部)	C1 (8部)	D1 (2.0部)	SNシクナー-4040 (1.0部)	テルピネオール	2.0	○	無	○	×
比較例 6	XII	Ag (100部)	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (10部)	B1 (10部)	C1 (8部)	D1 (2.0部)	イスペン-400 (1.0部)	テルピネオール	2.0	○	無	○	×

【 図面 の 簡 単 な 説 明 】

10

20

30

40

50

【 0 1 0 2 】

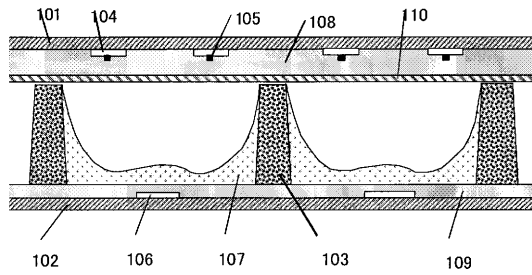
【 図 1 】 交流型 F P D ( 具体的には、 P D P ) の断面形状を示す模式図である。

【 符号の説明 】

【 0 1 0 3 】

- 1 0 1 ガラス基板
- 1 0 2 ガラス基板
- 1 0 3 背面隔壁
- 1 0 4 透明電極
- 1 0 5 パス電極
- 1 0 6 アドレス電極
- 1 0 7 蛍光物質
- 1 0 8 誘電体層
- 1 0 9 誘電体層
- 1 1 0 保護層

【 図 1 】



## フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I			テーマコード(参考)
<b>H 0 1 J</b>	<b>11/02</b>	<b>(2006.01)</b>	H 0 1 J	11/02	B	5 C 0 4 0
<b>G 0 2 B</b>	<b>5/20</b>	<b>(2006.01)</b>	G 0 3 F	7/004	5 0 5	
			G 0 2 B	5/20	1 0 1	

(72)発明者 工藤 和生

東京都中央区築地五丁目6番10号 JSR株式会社内

Fターム(参考) 2H025 AA04 AA19 AB13 AB17 AC01 AD01 BC13 BC43 CA35 CB13  
 CB14 CB43 CB45 CC08 CC12 EA04 FA17 FA29  
 2H048 BA02 BA11 BA48 BB42  
 4J002 AA011 AA031 AA061 BC121 BG011 BG072 CC031 DJ016 FD019 GP00  
 GP03 GQ00  
 4J011 AA05 PA13 PA69 PA85 PB22 PB30 PB39 QA03 QA12 QA13  
 QA17 QA22 QA23 SA01 SA21 SA31 SA41 SA76 SA78 SA79  
 TA04 TA06 UA01 WA01 WA07  
 5C027 AA01 AA02 AA05 AA06 AA09  
 5C040 GC18 GC19 GD07 GD09 GF18 GF19 KA08