



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101354533 B

(45) 授权公告日 2012. 10. 10

(21) 申请号 200810161142. 0

CN 1828413 A, 2006. 09. 06, 参见说明书第 4

(22) 申请日 2008. 07. 09

页第 2 行 - 第 5 页第 22 行, 第 8 页第 9-20 行, 第 11 页第 11-18 行, 说明书第 13 页第 9-11 行.

(30) 优先权数据

2007-179179 2007. 07. 09 JP

审查员 王妍

(73) 专利权人 JSR 株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 工藤和生 板野考史

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001

代理人 熊玉兰 黄可峻

(51) Int. Cl.

G03F 7/028(2006. 01)

G03F 7/027(2006. 01)

G03F 7/075(2006. 01)

G03F 7/00(2006. 01)

(56) 对比文件

JP 特开 2000-204130 A, 2000. 07. 25, 全文.

JP 特开 2006-86123 A, 2006. 03. 30, 全文.

US 2003/0215747 A1, 2003. 11. 20, 全文.

KR 2002-0088208 A, 2002. 11. 27, 全文.

权利要求书 1 页 说明书 18 页 附图 1 页

(54) 发明名称

感光性糊剂组合物和图案形成方法

(57) 摘要

本发明提供一种能廉价形成高清晰图案的、且成膜后对陶瓷、硅和玻璃基板具有高粘接强度的感光性糊剂组合物。所述感光性糊剂组合物的特征是包含 50 重量%粒径(D50)为 2.0—20.0 微米的铝粉末(A)、碱可溶性树脂(C)、多官能(甲基)丙烯酸酯(D)和光聚合引发剂(E)。

1. 一种感光性糊剂组合物,其特征是包含 50 重量%粒径 (D50) 为 2.0-20.0 微米的铝粉末 (A)、碱可溶性附脂 (C)、多官能 (甲基) 丙烯酸酯 (D) 和光聚合引发剂 (E),所述铝粉末 (A) 是包接脂肪酸的铝粉末 (A)。

2. 按权利要求 1 记载的感光性糊剂组合物,其特征是还包含 50 重量%粒径 (D50) 为 0.2-4.0 微米的玻璃粉末 (B)。

3. 按权利要求 2 记载的感光性糊剂组合物,其特征是所述的玻璃粉末 (B) 是软化点为 350-700℃ 的玻璃粉末,以感光性糊剂组合物的总重量计,所述的玻璃粉末 (B) 含量为 0.5-15 重量%。

4. 按权利要求 1 记载的感光性糊剂组合物,其特征是相对于感光性糊剂组合物的总重量,所述铝粉末 (A) 的含量为 15-70 重量%。

5. 一种形成图案的方法,其特征是包括:

由权利要求 1-4 中任一项记载的感光性糊剂组合物,在基板上形成感光性糊剂层的工序、

对该糊剂层进行曝光处理形成图案潜像的工序、

对该糊剂层进行显像处理形成图案的工序、和

对该图案进行烧成处理的工序。

感光性糊剂组合物和图案形成方法

技术领域

[0001] 本发明涉及感光性糊剂组合物和图案形成方法。更具体地说,本发明涉及在平面显示器等的显示屏、电子构件的高度封装材料和太阳能电池材料等中使用的具有电极的电路基板制造中,在形成高感度和高清晰度的图案时,可适用的感光性糊剂组合物和使用该组合物形成图案的方法。

背景技术

[0002] 近年来,对于电路基板或者显示屏中的图案加工,高密度化和高清晰化的要求越来越高。在这种要求极高的显示屏中,等离子体显示屏(下文简称“PDP”。)或者场致发射显示屏(下文简称“FED”。)等平面显示屏(下文简称“FDP”。)特别引人注目。

[0003] 图1是交流型PDP的截面形状示意图。在图1中,101和102是相对设置的玻璃基板、103和111是隔壁,通过玻璃基板101、玻璃基板102、背面隔壁103和前面隔壁111区分成单元。104是固定在玻璃基板101上的透明电极,105是为降低透明电极104的电阻而在该透明电极104上形成的汇流电极,106是固定在玻璃基板102上的地址电极。107是保持在单元内的荧光物质,108是覆盖透明电极104和汇流电极105而在玻璃基板101表面上形成的电介质层,109是覆盖地址电极106而在玻璃基板102表面上形成的电介质层,110是保护层,例如由氧化镁形成。

[0004] 另外,在彩色FPD中,为了得到对比度高的图像,在玻璃基板与电介质层之间,设置滤色片(红色·绿色·蓝色)或者黑色基质等。

[0005] 近年来,FPD的大型化和高清晰化不断深入,同时图案加工技术的提高受人期待。但是,随着屏幕的大型化和高清晰化,对图案精度的要求也极其严格,当前存在的问题是以现有的加工方法即丝网印刷法已极不相适应。因此,使用光刻法形成图案。

发明内容

[0006] 利用上述光刻法制造电极时,通过使用感光银糊法,制作以丝网印刷法不可能解决的问题即大型化和高清晰化的图案,已成为可能。

[0007] 但是,由于银是贵金属且价高,感光性银糊也就成为高价的导电性糊。而且,作为感光性银糊的缺陷是具有在高温多湿环境下易产生移动,在银表面发生硫化的性质。

[0008] 而且,由于近年来考虑成本的要求,要求使用廉价的含无机粒子的感光性树脂材料和能加工高清晰图案的材料。

[0009] 本发明是解决现有技术中存在的问题,其目的是提供廉价且可形成高清晰度图案的,和对陶瓷、硅和玻璃基板以薄膜状呈现高粘接强度的感光性糊剂组合物。

[0010] 本发明的另一目的是提供使用上述感光性糊剂组合物形成图案的方法。

[0011] 本发明人为了解决上述问题进行深入研究的结果完成了本发明。即本发明涉及以下1—4。

[0012] 1. 一种感光性糊剂组合物,其特征是包含50重量%粒径(D50)为2.0—20.0微

米的铝粉末 (A)、碱可溶性树脂 (C)、多官能 (甲基) 丙烯酸酯 (D) 和光聚合引发剂 (E)。

[0013] 2. 按前述 1 记载的感光性糊剂组合物,其特征是还包含 50 重量%粒径 (D50) 为 0.2—4.0 微米的玻璃粉末 (B)。

[0014] 3. 按前述 2 记载的感光性糊剂组合物,其特征是所述的玻璃粉末 (B) 是软化点为 350—700℃的玻璃粉末,以感光性糊剂组合物的总重量计,玻璃粉末 (B) 的含量为 0.5—15 重量%。

[0015] 4. 一种形成图案的方法,其特征是包括:由权利要求 1-3 中任一项记载的感光性糊剂组合物,在基板上形成感光性糊剂层的工序、对该糊剂层进行曝光处理形成图案潜像的工序、对该糊剂层进行显像处理形成图案的工序、和对该图案进行烧成处理的工序。

[0016] 发明效果

[0017] 本发明的感光性糊剂组合物,可以廉价形成高清晰度的图案,最适宜用来构成 FPD 配线的构件、电子部件的高度封装材料的构件和太阳能电池的构件。

[0018] 以下,对本发明的感光性糊剂组合物和图案的形成方法进行详细说明。而且,在下文中,将使用上述感光性糊剂组合物形成的未曝光涂层称为“感光性糊剂层”。

[0019] [感光性糊剂组合物]

[0020] 本发明的感光性糊剂组合物包含以下说明的铝粉末 (A)、碱可溶性树脂 (C)、多官能 (甲基) 丙烯酸酯 (D) 和光聚合引发剂 (E)。另外,上述的感光性糊剂组合物中还可配合玻璃粉末 (B) 或者其它的添加剂。

[0021] [铝粉末 (A)]

[0022] 本发明中所使用的铝粉末 (A) 是 50 重量%粒径 (D50) 为 2.0—20.0 微米的铝粉末。而且优选 50 重量%粒径为 5.0—15.0 微米。如果铝粉末 (A) 的 50 重量%粒径在上述范围,紫外线照射时的光线能充分到达涂膜的底部,可得到高清晰度的图案。

[0023] 作为铝粉末 (A),例如在形成构成 FPD 的“电极”时,可举出选自铝粉末及其化合物中的至少一种金属粉末。更优选的是可举出选自包接脂肪酸的铝粉末和其化合物中的至少一种金属粉末。此外,对于铝粉末的形状没有特别限制,但是,可使用例如球状或者薄片状的。

[0024] 上述脂肪酸可举出例如:丁酸、戊酸、己酸、庚酸、癸酸、壬酸、月桂酸、肉豆蔻酸、十五烷酸、十六烷酸、十六碳烯酸、十七烷酸、十八烷酸、油酸、十八碳烯酸、亚油酸、亚麻酸、十九烷酸、花生酸、二十碳烯酸、山萘酸、二十四烷酸、神经酸、蜡酸、褐煤酸、蜂花酸等。

[0025] 在本发明中,铝粉末 (A) 的含量,相对于感光性糊剂组合物的总重量,通常为 15—70 重量%,优选为 30—70 重量%,更优选为 35—65 重量%。如果铝粉末 (A) 的含量在上述范围,则导电性优良。

[0026] 另外,在本发明中,铝粉末 (A) 还可含有 20 重量%以内的其它金属 (例如铂、金、银、铜、锡、镍、铁、锌、钨、钼和它们的化合物)。

[0027] [玻璃粉末 (B)]

[0028] 在本发明中优选使用的玻璃粉末 (B),可根据由本发明的感光性糊剂组合物形成的烧成体用途 (FPD 的构件、电子部件的种类),进行适当地选择。

[0029] 因此,为形成构成 FPD 的“电极”,作为上述组合物中的玻璃粉末,可举出软化点优选为 350—700℃,更优选为 400—620℃范围内的玻璃粉末。玻璃粉末的软化点小于 350℃

时,对感光性糊剂层曝光和显像后得到的图案,在烧成工序中,粘接树脂等有机物质还没有完全分解除去时,玻璃粉末就熔融了,所以会在形成的电极中残留有一部分有机物质。其结果,上述的电极被着色,其透光率降低。另一方面,玻璃粉末的软化点超过 700℃时,由于必须在高于 700℃的高温下进行烧成,所以玻璃基板很容易发生变形。

[0030] 适宜的玻璃粉末 (B) 具体实例,列举有:

[0031] 1. 氧化铅、三氧化二硼、二氧化硅 ($\text{PbO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系) 的混合物;

[0032] 2. 氧化锌、三氧化二硼、二氧化硅 ($\text{ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系) 的混合物;

[0033] 3. 氧化铅、三氧化二硼、二氧化硅、三氧化二铝 ($\text{PbO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系) 的混合物;

[0034] 4. 氧化铅、氧化锌、三氧化二硼、二氧化硅 ($\text{PbO-ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系) 的混合物;

[0035] 5. 三氧化二铋、三氧化二硼、二氧化硅 ($\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系) 的混合物;

[0036] 6. 氧化锌、五氧化二磷、二氧化硅 ($\text{ZnO-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ 系) 的混合物;

[0037] 7. 氧化锌、三氧化二硼、氧化钾 ($\text{ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O}$ 系) 的混合物;

[0038] 8. 五氧化二磷、三氧化二硼、三氧化二铝 ($\text{P}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系) 的混合物;

[0039] 9. 氧化锌、五氧化二磷、三氧化二铝 ($\text{ZnO-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系) 的混合物;

[0040] 10. 氧化锌、五氧化二磷、二氧化钛 ($\text{ZnO-P}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$ 系) 的混合物;

[0041] 11. 氧化锌、三氧化二硼、二氧化硅、氧化钾 ($\text{ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-K}_2\text{O}$ 系) 的混合物;

[0042] 12. 氧化锌、三氧化二硼、二氧化硅、氧化钾、氧化钙 ($\text{ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-K}_2\text{O-CaO}$ 系) 的混合物;

[0043] 13. 氧化锌、三氧化二硼、二氧化硅、氧化钾、氧化钙、三氧化二铝 ($\text{ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-K}_2\text{O-CaO-Al}_2\text{O}_3$ 系) 的混合物;

[0044] 14. 三氧化二硼、二氧化硅、三氧化二铝 ($\text{B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系) 的混合物;

[0045] 15. 三氧化二硼、二氧化硅、氧化钠 ($\text{B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ 系) 的混合物。其中,从环境角度考虑,特别优选无铅的玻璃粉末。

[0046] 玻璃粉末 (B) 的含量,例如在形成电极构件的情况下,以感光性糊剂组合物的总重量计,通常为 0.5—35 重量%。优选为 0.5—25 重量%。更优选为 1.0—20 重量%。特别是软化点在 350—700℃的玻璃粉末,相对于感光性糊剂组合物的总重量,优选含 0.5—15 重量%,更优选含 1.0—10 重量%。

[0047] 另外,玻璃粉末 (B) 的平均粒径,考虑到制作图案的形状作适当选择,但是,玻璃粉末 (B) 50 重量%的粒径 (D50) 优选为 0.2—4.0 微米。进一步地,50 重量%的粒径 (D50) 更优选为 0.5—3.8 微米。更进一步地,10 重量%的粒径 (D10) 优选为 0.05—0.5 微米,90 重量%的粒径 (D90) 优选为 10—20 微米。如果玻璃粉末 (B) 的粒径在上述范围,紫外线照射时的光线能充分到达涂膜底部,可得到高清晰度的图案。

[0048] [碱可溶性树脂 (C)]

[0049] 本发明中使用的碱可溶性树脂 (C),只要是碱可溶性的就可以,没有特别限制。此外,在本发明中,所说的“碱可溶性”是指树脂能够达到所要显像处理的程度,在碱性显像液中溶解的性质。

[0050] 作为碱可溶性树脂 (C),优选以下含有碱可溶性官能团的单体 (C1) 和 (甲基) 丙烯酸衍生物 (C2) 的共聚物。

[0051] [含碱可溶性官能团的单体 (C1)]

[0052] 作为含有碱可溶性官能团的单体 (C1), 列举有: (甲基)丙烯酸、马来酸、富马酸、巴豆酸、衣康酸、柠康酸、中康酸、桂皮酸、琥珀酸—(2—(甲基)丙烯酰氧乙基)酯、2—甲基丙烯酰氧乙基苯二酸酯、2—丙烯酰氧乙基氢化邻苯二酸酯、2—丙烯酰氧丙基氢化邻苯二酸酯、2—丙烯酰氧丙基六氢化邻苯二酸酯、2—丙烯酰氧丙基四氢化邻苯二酸酯、 ω —羧基—聚己酸内酯—(甲基)丙烯酸酯等的含羧基的单体类;

[0053] 具有(甲基)丙烯酸 2—羟乙基、(甲基)丙烯酸 2—羟丙基、(甲基)丙烯酸 3—羟丙基、(α —羟乙基)丙烯酸酯等的含羟基的单体类;

[0054] 邻羟基苯乙烯、间羟基苯乙烯、对羟基苯乙烯等的含(苯)酚性羟基的单体类等具有碱可溶性官能团和不饱和键的单体类。

[0055] 在这些单体中, 优选(甲基)丙烯酸、2—甲基丙烯酰氧乙基苯二酸、2—丙烯酰氧乙基氢邻苯二酸酯、2—丙烯酰氧丙基氢邻苯二酸酯、2—丙烯酰氧丙基己基氢邻苯二酸酯、2—丙烯酰氧丙基四氢邻苯二酸酯、(甲基)丙烯酸 2—羟乙酯。

[0056] 通过与含有碱可溶性官能团的单体 (C1) 进行共聚, 可使树脂具有碱可溶性。来自这种含有碱可溶性官能团的单体 (C1) 的构成单位的含量, 在碱可溶性树脂 (C) 的全部构成单位中, 通常为 5—90 重量%, 优选为 10—80 重量%, 特别优选为 15—70 重量%。

[0057] [(甲基)丙烯酸衍生物 (C2)]

[0058] 作为(甲基)丙烯酸衍生物 (C2), 只要是能与含有碱可溶性官能团的单体 (C1) 进行共聚的(甲基)丙烯酸衍生物就可以, 没有特别限制, 例如, 列举有: (甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸十二(烷)酯、(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸 2—甲氧乙酯、(甲基)丙烯酸 2—乙氧乙酯、(甲基)丙烯酸 2—乙基己酯、(甲基)丙烯酸苯氧乙酯、(甲基)丙烯酸三苯甲酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸异佛尔酮酯、(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、(甲基)丙烯酸二环戊酯等上述单体 (C1) 以外的(甲基)丙烯酸酯类。

[0059] 另外, 在本发明中, 还可使用能取代(甲基)丙烯酸衍生物的, 或者除了使用(甲基)丙烯酸衍生物 (C2) 外, 例如还可使用由苯乙烯、(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸苄酯等得到的聚合物的一方链的末端上具有(甲基)丙烯酰基、烯丙基、乙烯基等聚合性不饱和基的大单体等。

[0060] [自由基聚合引发剂]

[0061] 在上述的共聚时, 最好使用自由基聚合引发剂。作为自由基聚合引发剂, 可使用乙烯基单体聚合中使用的自由基聚合引发剂。例如, 可列举: 2,2—偶氮二异丁腈、2,2'—偶氮二(2—甲基丁腈)、2,2—偶氮二(2,4—二甲基戊腈)、1,1'—偶氮二(1—环己烷羧腈)、二甲基 2,2'—偶氮二异丁酸酯、4,4—偶氮二(4—氰基戊酸)等的偶氮化合物; 叔丁基过氧化特戊酸、叔丁基过氧 2—乙基己酯、枯烯基过氧 2—乙基己酯等过氧酯类的有机过氧化物等。这些自由基聚合引发剂, 可单独使用, 也可 2 种以上组合使用。这些自由基聚合引发剂的使用量, 以上述共聚使用的单体的总重量 100 重量份计, 其用量为约 0.1—10 重量份。

[0062] [链转移剂]

[0063] 在上述共聚时, 也可以使用链转移剂。作为链转移剂, 例如可列举: α —亚甲基苯

乙烯二聚物、叔十二（烷）硫醇、季戊四醇四（3—巯基丙酸）、季戊四醇四（3—巯基丁酸酯）、1,4—二（3—巯基丁氧基）丁烷等。

[0064] 上述的链转移剂的使用量，以上述共聚使用的单体的总重 100 重量份计，其用量约为 0.1—10 重量份。

[0065] 碱可溶性树脂 (C) 的重均分子量（下文简称为 [Mw]。）是通过凝胶渗透色谱法 (GPC) 测定的聚苯乙烯换算值，优选为 5000—100000，更优选为 10000—80000。Mw 可通过适当选择上述单体的共聚比率、链转移剂、聚合温度等进行控制。如果 Mw 低于上述范围，显像后的膜易发生膜粗糙，另外，如果超出上述范围，相对于未曝光部分的显像液溶解性降低，使解像度降低。

[0066] 碱可溶性树脂 (C) 的玻璃转化温度 (T_g)，优选为 0—120℃，更优选为 10—100℃。如果玻璃转化温度低于上述范围，涂膜易发生胶粘，难以处理。另外，玻璃转化温度如果超过上述范围，感光性糊剂层与支持体玻璃基板的粘接性变差，在用于后述的转印膜时，该糊剂层不能转印。另外，玻璃转化温度可通过变更含碱可溶性官能团的单体 (C1) 和（甲基）丙烯酸衍生物 (C2) 的量作适当调节。

[0067] 碱可溶性树脂 (C) 的酸值，优选 20—200 毫克 KOH/克，更优选 30—160 毫克 KOH/克。酸值小于 20 毫克 KOH/克时，曝光后的未曝光部分难以迅速地被碱性显像液除去，难以形成高清晰度的图案。另外，酸值如果超过 200 毫克 KOH/克时，通过曝光固化的部分也容易被碱性显像液浸蚀，同样难以形成高清晰度的图案。

[0068] 在本发明的感光性糊剂组合物中，所说的感光性树脂成分是指从该组合物中除去无机颗粒部分，即指的是具有感光性功能的全部有机成分。此处所说的无机颗粒是指铝粉末 (A) 和玻璃粉末 (B) 等。

[0069] 上述的感光性树脂成分，除含碱可溶性树脂 (C)、多官能（甲基）丙烯酸酯 (D)、光聚合引发剂 (E) 外，还可添加增敏剂、增敏助剂、有机系的紫外线吸收剂、阻聚剂、抗氧化剂、增塑剂、增粘剂、有机溶剂、粘接助剂、溶解促进剂、分散剂、各成分沉降防止剂、流平剂等添加剂成分。

[0070] 本发明的感光性糊剂组合物，优选由 5—90 重量%感光性树脂成分和 95—10 重量%无机颗粒组成。

[0071] [多官能（甲基）丙烯酸酯 (D)]

[0072] 本发明的感光性糊剂组合物含有感光性成分。作为该感光性成分，一般有光不溶化型的成分和光可溶化型的成分。

[0073] 光不溶化型的成分，有 (i) 含有在分子内具有 1 个以上不饱和基等感光性单体或者低聚物的物质、(ii) 含有芳香族重氮化合物、芳香族叠氮基化合物、有机卤化物等感光性化合物的物质、(iii) 所谓重氮系胺与甲醛的缩合物等所谓重氮树脂的物质等。

[0074] 作为光可溶化型成分，有 (iv) 含有重氮化合物与无机酸或者有机酸的络合物、苯醌重氮类的物质、(v) 苯醌重氮类与适当聚合物粘结剂结合的物质，例如苯酚树脂的萘醌—1,2—重氮基—5—磺酸酯等。

[0075] 在本发明中，可以使用上述所有的成分，但是从与上述无机颗粒混合简便使用来考虑，分类在上述 (i) 中的多官能（甲基）丙烯酸酯是必需成分。

[0076] 作为在本发明中使用的多官能（甲基）丙烯酸酯 (D)，具体地可列举：烯丙基化的

环己基二(甲基)丙烯酸酯、2,5—己烷二(甲基)丙烯酸酯、1,4—丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,3—丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、丙三醇二(甲基)丙烯酸酯、甲氧基化的环己基二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三丙三醇二(甲基)丙烯酸酯等的二(甲基)丙烯酸酯类;季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷 PO 改性的三(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷 EO 改性的三(甲基)丙烯酸酯、双季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、双季戊四醇一羟基五(甲基)丙烯酸酯、双三羟甲基丙烷四(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、苄硫醇(甲基)丙烯酸酯等的三官能团以上的(甲基)丙烯酸酯类;

[0077] 还可列举出上述化合物中芳香环的氢原子中,被 1—5 个氯原子或者溴原子取代的单体等。这些多官能(甲基)丙烯酸酯(D)可 1 种单独使用,也可 2 种以上组合使用。

[0078] 在本发明的感光性糊剂组合物中,多官能(甲基)丙烯酸酯(D)从对光的感度考虑,以上述感光性组合物的总重计,其使用量优选为 10 重量%以上,更优选为 15—60 重量%。如果多官能(甲基)丙烯酸酯(D)的含量超过上述范围,烧成后的显示屏用构件的形状质量变差。

[0079] 另外,在不损害本发明目的范围内,多官能(甲基)丙烯酸酯(D)也可以与苯乙烯、对甲基苯乙烯、邻甲基苯乙烯、间甲基苯乙烯、氯化苯乙烯、溴化苯乙烯、 α —甲基苯乙烯、氯化 α —甲基苯乙烯、溴化 α —甲基苯乙烯、氯甲基苯乙烯、羟甲基苯乙烯、羧甲基苯乙烯、乙烯基萘、乙烯基蒽、乙烯基苄唑、 γ —甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷、1—乙烯基—2—吡咯烷酮等一起使用。

[0080] [光聚合引发剂(E)]

[0081] 作为在本发明中使用的光聚合引发剂(E),例如,可列举:二苯甲酮、邻苯甲酰基苯甲酸甲酯、4,4—二(二甲胺)二苯甲酮、4,4—二(二乙胺)二苯甲酮、4,4—二氯代二苯甲酮、4—二苯甲酰—4—甲基二苯基酮、二苄基甲酮、苄、2,2—二乙氧基苯乙酮、2,2—二甲氧基—2—苯基—2—苯基苯乙酮、2—羟基—2—甲基苯丙酮、对叔丁基二氯代苯乙酮、噻吨酮、2—甲基噻吨酮、2—氯代噻吨酮、2—异丙基噻吨酮、4—异丙基噻吨酮、1—氯—4—丙基噻吨酮、2,4—二乙基噻吨酮、苄基二甲基缩酮、苄基甲氧基乙基聚甲醛、苯偶因、苯偶因甲醚、苯偶因丁醚、蒽醌、2—叔丁基蒽醌、2—戊基蒽醌、 β —氯代蒽醌、蒽酮、苯并蒽酮、二苯并环庚酮、亚甲基蒽酮、4—叠氮苯基蒽酮、2,6—二(对叠氮亚苄基)环己酮、2,6—二(对叠氮亚苄基)—4—甲基环己酮、2—苯基—1,2—丁二酮—2—(邻甲氧基羰基)脞、1-苯基-丙二酮-2-(邻-乙氧基羰基)脞、1,3—二苯基—丙三酮—2—(邻乙氧基羰基)脞、1—苯基—3—乙氧基—丙三酮—2—(邻苯甲酰基)脞、米希勒酮、2—甲基—1—[4-(甲硫基)苯基]—2—吗啉—1—丙烷—1—酮、2—苄基—2—二甲基氨基—1—(4—吗啉基苯基)丁酮—1,2—羟基—2—甲基—1—苯基—丙烷—1—酮、2,2'—二甲氧基—1,2—二苯基乙烷—1—酮、二(2,6—二甲氧基苯甲酰基)—2,4,4—三甲基—戊基氧化膦、2,4,6—三甲基苯甲酰—二苯基氧化膦、二(2,4,6—三甲基苯甲酰基)—苯基氧化膦、萘磺酰氯化物、喹啉磺酰氯化物、N—苯基硫吡啶酮、4,4—偶氮二异丁腈、二苯基二硫醚、苯并噻唑二硫醚、三苯基卟吩、樟脑醌、四溴化碳、三溴代苯磺酸、过氧化苯偶因和曙红或亚甲基蓝等的光还

原性色素与抗坏血酸或三乙醇胺等还原剂的组合等。光聚合引发剂 (E), 可一种单独使用, 也可 2 种以上组合使用。

[0082] 光聚合引发剂 (E) 的使用量, 以多功能 (甲基) 丙烯酸酯 (D) 为 100 重量份计, 优选使用 1—50 重量份, 更优选使用 2—40 重量份。光聚合引发剂 (E) 的使用量如果超过上述的范围, 烧成后显示屏用构件形状的质量变差。

[0083] [紫外线吸收剂]

[0084] 在本发明中, 将紫外线吸收剂添加到感光性糊剂组合物中也是有效的。通过添加紫外线吸收效果高的化合物, 可得到高长宽比、高清晰度、高解像度的图案。作为紫外线吸收剂, 可使用有机染料或者无机颜料, 其中在 350—450 纳米波长的范围内, 具有高 UV 吸收系数的有机染料或者无机颜料是优选使用的。

[0085] 具体地说, 可使用偶氮系染料、氨基酮系染料、咕吨系染料、喹啉系染料、氨基酮系染料、蒽醌系染料、二苯甲酮系染料、二苯基氨基丙烯酸酯系染料、三嗪系染料、对氨基苯甲酸系染料等有机染料; 氧化锌、二氧化钛、二氧化铈等无机颜料。在这些染料中, 例如使用本发明的感光性糊剂组合物形成绝缘膜的情况下, 由于有机系染料在烧成后不残留在绝缘膜中, 绝缘膜的特性不降低, 因此是优选的, 但是, 从 FPD 的可靠性考虑, 更优选氧化锌、二氧化钛、二氧化铈等无机系颜料。

[0086] 无机系颜料的添加量, 以玻璃粉末 (B) 为 100 重量份计, 优选添加 0.001—5 重量份, 更优选添加 0.01—1 重量份。如果小于 0.001 重量份, 会降低紫外线添加剂的效果。如果超过 5 重量份, 紫外线吸收效果太强, 光不能到达膜的下部, 不能形成图案或者不能保持形成膜的强度。

[0087] [增敏剂]

[0088] 本发明的感光性糊剂组合物, 为了提高曝光感度, 也可添加增敏剂。作为增敏剂, 例如, 可列举: 2—甲基噻吨酮、2—氯代噻吨酮、2—异丙基噻吨酮、4—异丙基噻吨酮、1—氯—4—丙基噻吨酮、2,4—二乙基噻吨酮、2,3—二(4—二乙基氨基亚苄基)环戊酮、2,6—二(4—二甲基氨基亚苄基)环己酮、2,6—二(4—二甲基氨基亚苄基)—4—甲基环己酮、米希勒酮、4,4—二(二乙基氨基)—二苯甲酮、4,4—二(二甲基氨基)查耳酮、4,4—二(二乙基氨基)查耳酮、对二甲基氨基肉桂叉茛满酮、对二甲基氨基亚苄基茛满酮、2—(对二甲基氨基苯基亚乙烯基)—异蔡并噻唑、1,3—二(4—二甲基氨基亚苄基)丙酮、1,3—羰基—二(4—二乙基氨基亚苄基)丙酮、3,3—羰基—二(7—二乙基氨基氧杂蔡邻酮)、N—苯基—N—乙基乙醇胺、N—苯基乙醇胺、N—甲苯基二乙醇胺、N—苯基乙醇胺、二甲基氨基苯甲酸异戊酯、二乙基氨基苯甲酸异戊酯、3—苯基—5—苯甲酰硫基四唑、1—苯基—5—乙氧基羰基硫基四唑等。

[0089] 上述的增敏剂, 可 1 种单独使用, 也可 2 种以上组合使用。此外, 在增敏剂中, 也有的可作为光聚合引发剂使用。上述增敏剂的添加量, 以上述的无机颗粒的重量计, 优选添加 0.01—5 重量%, 更优选添加 0.05—3 重量%。如果增敏剂量过少时, 不能发挥提高光感度的效果, 如果增敏剂量过多时, 曝光部分的残存率会过小。

[0090] [阻聚剂]

[0091] 本发明的感光性糊剂组合物中, 为了提高保存时的热稳定性, 也可添加阻聚剂。作为阻聚剂, 例如, 可列举: 对苯二酚、对苯二酚的一酯化物、N—亚硝基蔡胺、吩噻嗪、对叔丁

基邻苯二酚、N-苯基萘胺、2,6-二-叔丁基-对甲酚、氯醌、焦枯酚等。在感光性糊剂组合中,阻聚剂的添加量,优选添加 0.001—1 重量%。

[0092] [抗氧化剂]

[0093] 本发明的感光性糊剂组合中,为了防止保存时碱可溶性树脂(C)被氧化,也可添加抗氧化剂。作为抗氧化剂,例如,可列举:2,6-二-叔丁基-对甲酚、丁基化的羟基茴香醚、2,6-二-叔-4-乙基酚、2,2-亚甲基-二-(4-甲基-6-叔丁基酚)、2,2-亚甲基-二-(4-乙基-6-叔丁基酚)、4,4-二-(3-甲基-6-叔丁基酚)、1,1,3-三-(2-甲基-6-叔丁基酚)、1,1,3-三-(2-甲基-4-羟基-叔丁基苯基)丁烷、二[3,3-二-(4-羟基-3-叔丁基苯基)丁酸]乙二醇酯、硫代二丙酸二月桂酯、磷酸三苯基酯等。在感光性糊剂组合中,抗氧化剂的添加量,优选添加 0.001—1 重量%。

[0094] [有机溶剂]

[0095] 本发明的感光性糊剂组合中,为了调整溶液的粘度,也可加入有机溶剂。作为有机溶剂,例如,可列举:萘品醇、二氢萘品醇、二氢萘品乙酸酯、柠檬烯、香芹醇、羟甲基乙酸酯、香茅醇、二乙二醇一乙醚乙酸酯、二乙二醇一丁醚乙酸酯、丙二醇一甲醚乙酸酯、丙二醇一甲醚、甲基溶纤维素、乙基溶纤维素、丁基溶纤维素、甲氧基丙基乙酸酯、甲基乙酮、二噁烷、丙酮、环己酮、环戊酮、异丁醇、异丙醇、四氢呋喃、二甲基亚砷、γ-丁内酯、溴苯、氯苯、二溴苯、二氯苯、溴代苯甲酸、氯代苯甲酸等。上述有机溶剂可 1 种单独使用,也可 2 种以上组合使用。

[0096] [粘接助剂]

[0097] 本发明的感光性糊状组合中,为了提高感光性糊剂层与支持体的粘接性,也可加入粘接助剂。粘接助剂,适合使用硅烷化合物。作为硅烷化合物的具体实例,可列举:正丙基二甲基甲氧基硅烷、正丁基二甲基甲氧基硅烷、正癸基二甲基甲氧基硅烷、正十六烷基二甲基甲氧基硅烷、正二十烷二甲基甲氧基硅烷、正丙基二乙基甲氧基硅烷、正丁基二乙基甲氧基硅烷、正癸基二乙基甲氧基硅烷、正十六烷基二乙基甲氧基硅烷、正二十烷二乙基甲氧基硅烷、正丁基二丙基甲氧基硅烷、正癸基二丙基甲氧基硅烷、正十六烷基二丙基甲氧基硅烷、正二十烷二丙基甲氧基硅烷、正丙基二甲基乙氧基硅烷、正丁基二甲基乙氧基硅烷、正癸基二甲基乙氧基硅烷、正十六烷基二甲基乙氧基硅烷、正二十烷二甲基乙氧基硅烷、正丙基二乙基乙氧基硅烷、正丁基二乙基乙氧基硅烷、正癸基二乙基乙氧基硅烷、正十六烷基二乙基乙氧基硅烷、正二十烷二乙基乙氧基硅烷、正丁基二丙基乙氧基硅烷、正癸基二丙基乙氧基硅烷、正十六烷基二丙基乙氧基硅烷、正二十烷二丙基乙氧基硅烷、正丙基二甲基丙氧基硅烷、正丁基二甲基丙氧基硅烷、正十六烷基二甲基丙氧基硅烷、正二十烷二甲基丙氧基硅烷、正丙基二乙基丙氧基硅烷、正丁基二乙基丙氧基硅烷、正癸基二乙基丙氧基硅烷、正十六烷基二乙基丙氧基硅烷、正二十烷二乙基丙氧基硅烷、正丁基二丙基丙氧基硅烷、正癸基二丙基丙氧基硅烷、正十六烷基二丙基丙氧基硅烷、正二十烷二丙基丙氧基硅烷、正丙基甲基二甲氧基硅烷、正丁基甲基二甲氧基硅烷、正癸基甲基二甲氧基硅烷、正十六烷基甲基二甲氧基硅烷、正二十烷甲基二甲氧基硅烷、正丙基乙基二甲氧基硅烷、正丁基乙基二甲氧基硅烷、正癸基乙基二甲氧基硅烷、正十六烷基乙基二甲氧基硅烷、正二十烷乙基二甲氧基硅烷、正丁基丙基二甲氧基硅烷、正癸基丙基二甲氧基硅烷、正十六烷基丙基二甲氧基硅烷、正二十烷丙基二甲氧基硅烷、正丙基甲基二乙氧基硅烷、正

丁基甲基二乙氧基硅烷、正癸基甲基二乙氧基硅烷、正十六烷基甲基二乙氧基硅烷、正二十烷基甲基二乙氧基硅烷、正丙基乙基二乙氧基硅烷、正丁基乙基二乙氧基硅烷、正癸基乙基二乙氧基硅烷、正十六烷基乙基二乙氧基硅烷、正二十烷基乙基二乙氧基硅烷、正丁基丙基二乙氧基硅烷、正癸基丙基二乙氧基硅烷、正十六烷基丙基二乙氧基硅烷、正二十烷基丙基二乙氧基硅烷、正丙基甲基二丙氧基硅烷、正丁基甲基二丙氧基硅烷、正癸基甲基二丙氧基硅烷、正十六烷基甲基二丙氧基硅烷、正二十烷基甲基二丙氧基硅烷、正丙基乙基二丙氧基硅烷、正丁基乙基二丙氧基硅烷、正癸基乙基二丙氧基硅烷、正十六烷基乙基二丙氧基硅烷、正二十烷基乙基二丙氧基硅烷、正丁基丙基二丙氧基硅烷、正癸基丙基二丙氧基硅烷、正十六烷基丙基二丙氧基硅烷、正二十烷基丙基二丙氧基硅烷、正丙基三甲氧基硅烷、正丁基三甲氧基硅烷、正癸基三甲氧基硅烷、正十六烷基三甲氧基硅烷、正二十烷基三甲氧基硅烷、正丙基三乙氧基硅烷、正丁基三乙氧基硅烷、正癸基三乙氧基硅烷、正十六烷基三乙氧基硅烷、正二十烷基三乙氧基硅烷、正丙基三丙氧基硅烷、正丁基三丙氧基硅烷、正癸基三丙氧基硅烷、正十六烷基三丙氧基硅烷、正二十烷基三丙氧基硅烷、乙烯三甲氧基硅烷、乙烯三乙氧基硅烷、N—(2—氨基乙基)3—氨基丙基三甲氧基硅烷、N—(2—氨基乙基)3—氨基丙基三甲氧基硅烷、3—氨基丙基三甲氧基硅烷、3—氨基丙基三乙氧基硅烷、3—环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、3—环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、2—(3,4—环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷、3—甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3—巯基丙基三甲氧基硅烷、N—(1,3—二甲基亚丁基)—3—(三乙氧基甲硅烷基)—1—丙胺、N,N'—二—[3—(三甲氧基甲硅烷基)丙基]亚乙基二胺等。这些粘接助剂,可1种单独使用,也可2种以上组合使用。

[0098] 感光性糊剂组合物中上述粘接助剂的含量,以碱可溶性树脂(C)100重量份计,优选为0.05—15重量份,更优选为0.1—10重量份。

[0099] [溶解促进剂]

[0100] 本发明的感光性糊剂组合物中,为了实现对下述显像液的充分溶解的目的,优选含有溶解促进剂。作为溶解促进剂,优选使用表面活性剂。作为这样的表面活性剂,例如,可列举:氟型表面活性剂、硅酮型表面活性剂、非离子型表面活性剂、脂肪酸等。

[0101] 上述的氟型表面活性剂,例如,可列举BM CHIMIE社制“BM—1000”、“BM—1100”、大日本油墨化学工业(株)社制“メガファック F142D”、“同 F172”、“同 F173”、“同 F183”、住友スリーエム(株)社制“フロラード FC—135”、“同 FC—170C”、“同 FC—430”、“同 FC—431”、旭硝子(株)社制“サーフロン S112”、“同 S—113”、“同 S—131”、“同 S—141”、“同 S—145”、“同 S—382”、“同 SC—101”、“同 SC—102”、“同 SC—103”、“同 SC—104”、“同 SC—105”、“同 SC—106”等的市售品。

[0102] 上述的硅酮型表面活性剂,例如,可列举东丽道康宁有机硅株式会社制“SH—28PA”、“SH—190”、“SH—193”、“SZ—6032”、“SF—8428”、“DC—57”、“DC—190”、信越化学工业(株)社制“KP341”、新秋田化成(株)社制“エフトップ EF301”、“同 EF303”、“同 EF352”等的市售品。

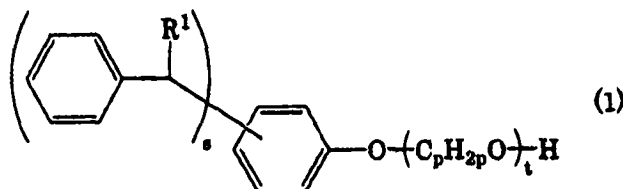
[0103] 上述的非离子型表面活性剂,例如,可列举:聚氧乙烯十二烷基醚、聚氧乙烯十八烷基醚、聚氧乙烯油醚等的聚氧乙烯烷基醚类;聚氧乙烯二苯乙烯化的苯基醚、聚氧乙烯辛基苯基醚、聚氧乙烯壬基苯基醚等的聚氧乙烯芳基醚类;聚氧乙烯二月桂酸酯、聚氧乙烯二硬脂酸酯等的聚氧乙烯二烷基酯类。

[0104] 作为上述的非离子型表面活性剂销售品,例如,可列举:花王(株)社制“エマルゲン A—60”、“A—90”、“A—550”、“B—66”、“PP—99”、共荣社化学(株)社制“(甲基)丙烯酸型共聚单体ポリフロ No. 57”、“同 No. 90”等。

[0105] 在上述的表面活性剂中,为使显像时未曝光部分的感光性糊剂层容易除去,优选非离子型表面活性剂,更优选聚氧乙烯芳基醚类,特别是优选下式(1)所示的化合物。

[0106] 【化 1】

[0107]



[0108] 上式(1)中, R^1 是 C_{1-5} 烷基,优选甲基, p 是1—5的整数, s 是1—5的整数,优选2, t 是1—100的整数,优选10—20的整数。

[0109] 作为上述的脂肪酸,例如,可列举:丁酸、戊酸、己酸、庚酸、癸酸、壬酸、月桂酸、肉豆蔻酸、十五(烷)酸、十六(烷)酸、十六(烷)酞酸、十七(烷)酸、十八(烷)酸、油酸、异油酸、亚油酸、亚麻酸、十九(烷)酸、花生酸、花生油烯酸、山萘酸、二十四烷酸、二十四碳烯酸、二十六烷酸、二十九烷酸、三十烷酸等。

[0110] 本发明的感光性糊剂组合物中溶解促进剂的含量,以碱可溶性树脂(C)100重量份计,优选0.001—20重量份,更优选0.01—15重量份,特别优选0.1—10重量份。溶解促进剂的含量如果在上述的范围,可得到对显像液溶解性优良的组合物。

[0111] [感光性糊剂组合物的制备]

[0112] 将铝粉末(A)、碱可溶性树脂(C)、多官能(甲基)丙烯酸酯(D)和光聚合引发剂(E),以及根据要求使用的玻璃粉末(B)或有机溶剂等上述各种成分按规定的比率混合后,用3辊混炼机或者混合机,均匀地混合分散后制备成本发明的感光性糊剂组合物。

[0113] 本发明感光性糊剂组合物的粘度,可通过无机颗粒、增粘剂、有机溶剂、增塑剂和沉淀防止剂等添加量来适当调节,但是,其范围优选在100—500000cps(厘泊)。

[0114] [图案形成方法]

[0115] 本发明的图案形成方法,其特征是包括:在基板上由上述感光性糊剂组合物形成感光性糊剂层的工序(感光性涂层形成工序)、对该感光性糊剂层进行曝光处理形成图案潜像的工序(曝光工序)、对该感光性糊剂层进行显像处理形成图案的工序(显像工序)和对图案进行烧成处理的工序(烧成工序)。

[0116] [感光性糊剂层的形成工序]

[0117] 该工序包括在基板上由上述感光性糊剂组合物形成感光性糊剂层。作为该感光性糊剂层的形成方法,例如,可列举出将上述感光性糊剂组合物涂布在基板上形成涂膜,对该涂膜进行干燥的形成方法等。

[0118] 将上述感光性糊剂组合物涂布在基板上的方法,只要是能涂布出膜厚度大的(例如20微米以上)、而且能有效地形成均匀优良涂膜的方法就可以,没有特别限制。例如,可列举:使用刀片涂布器的涂布法、使用辊涂布器的涂布法、使用刮刀的涂布法、使用幕帘涂布器的涂布法、使用模涂器的涂布法、使用线材涂布器的涂布法,使用丝网印刷装置的丝网

印刷法等。

[0119] 涂膜的干燥条件,按照干燥后有机溶剂残存率小于 2 重量%来作适当调整,例如在 50—150℃干燥温度下干燥 0.5—60 分钟左右。

[0120] 如上述那样形成感光性糊剂层的厚度,优选为 3—300 微米,更优选为 5—200 微米。此外,由于感光性糊剂组合物的涂布可以反复涂布 n 次,故可形成具有 n 层(n 表示 2 以上的整数)感光性糊剂层的积层体。

[0121] [曝光工序]

[0122] 通过上述感光性糊剂层的形成工序,在基板上形成感光性糊剂层后,使用曝光装置进行曝光。如同以通常的光刻法进行曝光那样,可采用利用光掩膜的掩膜曝光法。曝光用掩膜的曝光图形,可根据目的而不同,例如,有 10—500 微米宽的狭缝条或栅格子。

[0123] 另外,可使用不使用光掩膜,以红色或者蓝色的可见光激光、Ar 离子激光等直接描绘的方法。

[0124] 在感光性糊剂层的表面上,通过曝光用掩膜,有选择地照射紫外线等放射线(曝光),在该涂层上形成图案的潜像。作为曝光装置,可使用平行光曝光机、散射光曝光机、分步曝光机、接近式曝光机等。另外,进行大面积曝光时,在将感光性糊剂组合物涂布在玻璃板等基板上后,通过一边输送一边曝光,可用小曝光面积的曝光机,进行大面积曝光。

[0125] 曝光时所使用的活化光源,例如,可举出可见光、近紫外线、紫外线、电子射线、X 射线、激光等。其中优选紫外线,作为其光源,例如可使用低压水银灯、高压水银灯、超高压水银灯、卤灯等。其中优选超高压水银灯。

[0126] 曝光条件,随涂布的厚度而异,例如使用 1—100mW/cm² 功率的超高压水银灯,进行 0.05—1 分钟的曝光。这种情况下,通过使用波长滤波片使曝光的光波长区域变窄,可抑制光散射,提高图案的形成性。具体地说,使用滤掉 i 线(365 纳米)光的滤波片,或者使用滤掉 i 线和 h 线(405 纳米)光的滤波片,可提高图案的形成性。

[0127] [显像工序]

[0128] 经上述曝光后,利用感光部分和非感光部分对显像液的溶解度差,对感光性糊剂层进行显像形成图案。显像方法,(例如,浸渍法、摇动法、淋洗法、喷雾法、划水法、刷法等)和显像处理条件(例如显像液的种类、组成、浓度、显像时间、显像温度等),可根据感光性糊剂层的种类适当选择和设定。

[0129] 作为显像工序中使用的显像液,可使用能溶解感光性糊剂层中有机成分的有机溶剂。另外,在不影响上述有机溶剂溶解能力的范围内,也可向该有机溶剂中添加水。在感光性糊剂层中存在具有羧基等酸性基的化合物时,可使用碱性水溶液显像。

[0130] 由于上述感光性糊剂层中含有铝粉末(A)和优选玻璃粉末(B)等无机颗粒,而该无机颗粒通过碱可溶性树脂(C)形成均匀分散,而该树脂(C)又溶解在显像液中,所以通过洗涤该无机颗粒也一同被除去。

[0131] 作为上述的碱性水溶液,例如,可列举:氢氧化锂、氢氧化钠、氢氧化钾、磷酸氢钠、磷酸氢二铵、磷酸氢二钾、磷酸氢二钠、磷酸二氢铵、磷酸二氢钾、磷酸二氢钠、硅酸锂、硅酸钠、硅酸钾、碳酸氢锂、碳酸氢钠、碳酸氢钾、碳酸锂、碳酸钠、碳酸钾、硼酸锂、硼酸钠、硼酸钾、氨水溶液、四甲基氢氧化铵、羟乙基三甲基氢氧化铵、一甲胺、二甲胺、三甲胺、一乙胺、二乙胺、三乙胺、一异丙胺、二异丙胺、乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺等。

[0132] 上述碱性水溶液的浓度,通常为 0.01—10 重量%,优选为 0.1—5 重量%。当碱浓度过低时,可溶部分不能除去,当碱浓度过高时,图案部分被剥离,而且不可溶部分可能被腐蚀。另外,显像时的显像温度,在 20—50℃ 下进行,在工序管理上是优选的。

[0133] 上述碱性水溶液也可含有非离子型表面活性剂或有机溶剂等添加剂。而且,经碱性显像液显像处理后,通常进行水洗处理。

[0134] [烧成工序]

[0135] 烧成环境随感光性糊剂组合物或基板的种类而不同,可在空气、臭氧、氮气、氢气等环境中进行烧成。作为烧成炉可采用间歇式的烧成炉或者带式连续型烧成炉。

[0136] 烧成处理条件,为了烧掉感光性糊剂组合物涂层中残留的有机物,通常烧成温度为 300—1000℃,烧成时间为 10—90 分钟。例如在玻璃基板上形成图案时,可在 350—600℃ 下保持 10—60 分钟进行烧成。

[0137] 根据包括这些工序的本发明图案形成方法,可形成电极等显示屏用构件、电子部件的电路图案和太阳能电池构件的配线图案等。而且,在上述感光性糊剂层的形成、曝光、显像、烧成的各个工序中,为了进行干燥或者预反应,也可增加 50—300℃ 的加热工序。

[0138] [FPD 用构件的制造方法]

[0139] 通过包括上述工序的本发明图案形成方法,可形成电极等的 FPD 用构件、电子部件的电路图案和太阳能电池构件的配线图案等。这种本发明 FPD 用构件的制造方法,也适用于 PDP 的制造方法。

[附图说明]

[0140] 图 1 是交流型等离子体显示屏的截面形状示意图。

[0141] 图 2 是通常的场致发射显示屏的截面形状示意图。

[0142] 《符号说明》

[0143] 101 玻璃基板

[0144] 102 玻璃基板

[0145] 103 背面隔壁

[0146] 104 透明电极

[0147] 105 汇流电极

[0148] 106 地址电极

[0149] 107 荧光物质

[0150] 108 电介质层

[0151] 109 电介质层

[0152] 110 保护层

[0153] 111 前面隔壁

[0154] 201 玻璃基板

[0155] 202 玻璃基板

[0156] 203 绝缘层

[0157] 204 透明电极

[0158] 205 发射极

[0159] 206 阴极电极

[0160] 207 萤光体

[0161] 208 栅极

[0162] 209 间隔物

[0163] [实施例]

[0164] 下面,根据实施例更具体地说明本发明,但是本发明不受这些实施例的限制。而且,实施例和比较例中的(份)和(%),若没有特殊说明,各分别表示(重量份)和(重量%)。

[0165] 首先,说明物性测定方法和评价方法。

[0166] [重均分子量 (M_w) 和重均分子量 (M_w) / 数平均分子量 (M_n) (以下简称 M_w/M_n) 的测定方法]

[0167] M_w 和 M_w/M_n 是通过凝胶渗透色谱法 (GPC) (东ソー (株) 制 [HLC—8220GPC] 测定的苯乙烯换算值。而且, GPC 测定,作为 GPC 柱,使用东ソー (株) 制 [TSKguardcolumn SuperHZM-M], 在四氢呋喃溶剂,测定温度 40℃ 的条件下进行。

[0168] [电阻测定的评价方法]

[0169] 体积电阻 ($\mu \Omega \cdot \text{cm}$) 通过在玻璃基板上涂布感光性糊剂组合物,并进行烧成,在玻璃基板上形成膜厚为 10 微米的膜,用 NPS 社制的“ $\Sigma-5$ 型电阻处理器”进行评价。

[0170] [显像后和烧成后的图案评价方法]

[0171] 切断显像后和烧成后的试验片,用扫描型电子显微镜 (日立制作所制 (S4200) 观察图案截面,测量图案的宽和高,分别按下述标准进行评价。另外,所要求的规格,图案的宽为 50 微米,高 10 微米,间隔 100 微米。

[0172] A : 所要求规格的。

[0173] B : 在所要求规格 $\pm 5\%$ 以内的。

[0174] C : 超过所要求规格 $\pm 5\% - \pm 10\%$ 以内的。

[0175] D : 超过所要求规格 $\pm 10\%$ 的。

[0176] — : 由于图案剥离,不能评价的。

[0177] 《烧成后图案的粘接性评价》

[0178] 对烧成后的试验片,按以下评价图案与支持体玻璃基板的粘接性。而且,所要求的规格图案宽为 50 微米,高为 10 微米,间隔为 100 微米。

[0179] 利用加热辊将纤维带 (注册商标 : ニチバン社制) 热压粘接到构成试验片的支持体表面上。热压条件 : 加热辊表面温度 23℃, 辊压为 4 公斤 / 厘米², 加热辊的移动速度为 0.5 米 / 分。这样,纤维带 (注册商标 : ニチバン社制) 转印在支持体表面上形成粘接的状态。从支持体上剥下该纤维带 (注册商标 : ニチバン社制), 评价图案的粘接性。

[0180] ○ : 图案不被剥离。

[0181] × : 图案被剥离。

[0182] [合成例 1]

[0183] 将 2—甲基丙烯酰氧乙基酞酸酯 45 重量份、甲基丙烯酸苄酯 55 重量份、偶氮二异丁腈 (AIBN) 1 重量份、季戊四醇四 (3—巯基丙酸) (堺化学工业 (株) 制) 5 重量份装入带搅拌机的高压釜内,在氮气环境下,在蒽品醇 150 重量份中搅拌直到均匀。

[0184] 接着,在 80℃下聚合 4 小时,再在 100℃下继续聚合反应 1 小时后,冷却到室温,得到具有 SH 基的碱可溶性树脂 (1)。这种碱可溶性树脂 (1) 的聚合度为 98%,重均分子量为 20000 (Mw/Mn1.8)。

[0185] [合成例 2]

[0186] 除使用 ノフマ—NSD(日本油脂(株)制)5 重量份代替 5 重量份季戊四醇四(3—巯基丙酸)外,其它与实施例 1 相同,得到碱可溶性树脂 (2)。这种碱可溶性树脂的聚合度为 98%,重均分子量为 25000 (Mw/Mn2.2)。

[0187] [合成例 3]

[0188] 将甲基丙烯酸 25 重量份、甲基丙烯酸苄酯 75 重量份、偶氮二异丁腈 (AIBN) 1 重量份、ノフマ—NSD(日本油脂(株)制)5 重量份加入到带搅拌机的高压釜内,在氮气环境下,在蒎品醇 150 重量份中搅拌直到均匀。

[0189] 接着,在 80℃下聚合 4 小时,再在 100℃下继续聚合反应 1 小时后,冷却到室温,得到碱可溶性树脂 (3)。这种碱可溶性树脂 (3) 的聚合度为 98%,重均分子量为 25000 (Mw/Mn2.3)。

[0190] [合成例 4]

[0191] 将甲基丙烯酸 25 重量份、甲基丙烯酸苄酯 75 重量份、偶氮二异丁腈 (AIBN) 1 重量份、季戊四醇四(3—巯基丙酸)(堺化学工业(株)制)5 重量份加入到带搅拌机的高压釜内,在氮气环境下,在蒎品醇 150 重量份中搅拌直到均匀。

[0192] 接着,在 80℃下聚合 4 小时,再在 100℃下继续聚合反应 1 小时后,冷却到室温,得到碱可溶性树脂 (4)。这种碱可溶性树脂 (4) 的聚合度为 98%,重均分子量为 25000 (Mw/Mn2.3)。

[0193] [合成例 5]

[0194] 将甲基丙烯酸 25 重量份、甲基丙烯酸苄酯 75 重量份、偶氮二异丁腈 (AIBN) 1 重量份、季戊四醇四(3—巯基丙酸)(堺化学工业(株)制)5 重量份加入到带搅拌机的高压釜内,在氮气环境下,在丙二醇一甲醚 150 重量份中搅拌直到均匀。

[0195] 接着,在 80℃下聚合 4 小时,再在 100℃下继续聚合反应 1 小时后,冷却到室温,得到碱可溶性树脂 (5)。这种碱可溶性树脂 (5) 的聚合度为 98%,重均分子量为 20000 (Mw/Mn2.0)。

[0196] [感光性树脂成分的制备]

[0197] 按表 3 所示的组成,制备感光性树脂成分 (1) — (6)。

[0198] [实施例 1]

[0199] 使用混炼机混练表 1 所示的铝粉末 A1(16 克)、表 2 所示的玻璃粉末 B1(2 克)和表 3 所示的感光性树脂成分 (1)(40) 克,制备感光性糊剂组合物(以下称“感光性糊剂”)。

[0200] 使用 325 目的筛网,将上述感光性糊剂实地印刷在作为试验片(150×150×2.8 毫米)的玻璃基板上的 100 毫米见方的大小上,于 100℃下保持 10 分钟进行干燥,形成感光性糊剂层。

[0201] 此后,使用负型铬掩膜(图案宽 50 微米、图案间隔 100 微米),利用功率为 25mW/cm² 超高压水银灯,从上面对感光性糊剂层进行紫外线曝光。曝光量为 1000mJ/cm²。

[0202] 此后,对曝光后的感光性糊剂层,喷淋 60 秒保持 23℃的 0.5%碳酸钠水溶液,进行

显像。此后,用喷雾水淋洗干净,除去没有光固化的部分,在玻璃基板上形成格子状的固化图案。利用上述的评价方法评价这种显像后的固化图案。其结果示于表 4。

[0203] 此后,将得到的固化图案于 580℃ 下烧成 30 分钟,形成电极图案。利用上述的评价方法评价这种烧成后的电极图案。结果示于表 4。

[0204] [实施例 2—15]

[0205] 除用表 4 所示的铝粉末、玻璃粉末和感光性树脂成分制备感光性糊剂外,其它与实施例 1 相同,在玻璃基板上依次形成感光性糊剂层、固化图案、电极图案。此后,利用上述的评价方法评价固化图案和电极图案。结果示于表 4。另外,实施例 1—15 中任何一个实施例的感光性糊剂层的膜厚度为 10 微米 $\pm$ 1 微米。

[0206] [实施例 16]

[0207] 除用表 4 所示的铝粉末、玻璃粉末和感光性树脂成分制备感光性糊剂外,其它与实施例 1 相同,在玻璃基板上依次形成感光性糊剂层、固化图案、电极图案。此后,利用上述的评价方法评价固化图案和电极图案。结果示于表 5。另外,感光性糊剂层的膜厚度为 10 微米 $\pm$ 1 微米。

[0208] [实施例 17]

[0209] 使用混炼机混练表 1 所示的铝粉末 A1 (16 克)、表 2 所示的玻璃粉末 B1 (2 克) 和表 3 所示的感光性树脂成分 (6) (82 克),制备感光性糊剂组合物 (以下也称“感光性糊剂”)。

[0210] 使用 2 片经预先脱模处理的聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 膜 (宽 200 毫米、长 30 米、厚 50 微米) 作为支持膜。

[0211] 下面,在一片支持膜上,通过辊涂布器涂布上述感光性糊剂形成涂膜,将形成的涂膜于 100℃ 下干燥 5 分钟,通过除去溶剂形成厚度为 10 微米的感光性糊剂层。

[0212] 接着,将另一片支持膜与上述感光性糊剂层相贴合,通过加热辊进行热压结合。热压结合条件,加热辊的表面温度 90℃,辊压 4 公斤 / 厘米²、加热辊的移动速度为 0.5 米 / 分。如此制备具有感光性糊剂层 (厚度为 10 微米) 的转印膜。

[0213] 此后,剥下一个支持膜,在试验片 (150×150×2.8 毫米) 的玻璃基板表面重叠上述感光性糊剂层,再剥下另一个支持膜后,利用加热辊热压合感光性糊剂层。热压结合条件,加热辊的表面温度 90℃,辊压 4 公斤 / 厘米²、加热辊的移动速度为 0.5 米 / 分。

[0214] 由此,在玻璃基板的表面上转印感光性糊剂层形成粘接状态。测定转印感光性糊剂层的厚度,结果在 10 微米 $\pm$ 1 微米的范围。

[0215] 下面使用负型铬掩膜 (图案宽 50 微米,图案间隔 100 微米),利用功率为 25mW/cm² 超高压水银灯,从上面对感光性糊剂层进行紫外线曝光。曝光量为 500mJ/cm²。

[0216] 此后,对曝光后的感光性糊剂层,喷淋 60 秒保持 23℃ 的 0.5% 碳酸钠水溶液,进行显像。此后,用喷雾水淋洗干净,除去没有光固化的部分,在玻璃基板上形成格子状的固化图案。利用上述的评价方法评价这种显像后的固化图案。其结果示于表 4。

[0217] 此后,将得到的固化图案于 580℃ 下烧成 30 分钟,形成电极图案。利用上述的评价方法评价这种烧成后的电极图案。结果示于表 4。

[0218] [实施例 18]

[0219] 除了使用表 1 所示的铝粉末 A1 (45 克)、表 2 所示的玻璃粉末 B1 (5 克) 和表 3 所示的感光性树脂成分 (5) (50 克),制备感光性糊剂组合物外,其它与实施例 1 相同,在玻璃

基板上依次形成感光性糊剂层、固化图案、电极图案。接着,利用上述的评价方法评价固化图案和电极图案。结果示于表 4。

[0220] [实施例 19]

[0221] 除了使用表 1 所示的铝粉末 A1 (35 克)、表 2 所示的玻璃粉末 B1 (20 克) 和表 3 所示的感光性树脂成分 (5) (45 克),制备感光性糊剂组合物外,其它与实施例 1 相同,在玻璃基板上依次形成感光性糊剂层、固化图案、电极图案。接着,利用上述的评价方法评价固化图案和电极图案。结果示于表 4。

[0222] [实施例 20]

[0223] 除了使用表 1 所示的铝粉末 A1 (20 克)、表 2 所示的玻璃粉末 B1 (30 克) 和表 3 所示的感光性树脂成分 (5) (50 克),制备感光性糊剂组合物外,其它与实施例 1 相同,在玻璃基板上依次形成感光性糊剂层、固化图案、电极图案。接着,利用上述的评价方法评价固化图案和电极图案。结果示于表 4。

[0224] 表 1

[0225]

	A1	A2	A3	A4
D50 平均粒径 (微米)	5	5	10	30
包接铝粉末 (A) 用的酸	油酸	硬脂酸	硬脂酸	盐酸

[0226] 表 2

[0227]

	B1	B2	B3	B4
D50 平均粒径 (微米)	0.5	1.0	3.0	10
软化点 (°C)	450	500	550	750

[0228] 表 3

[0229]

	感光性树脂 成分 (1)	感光性树脂 成分 (2)	感光性树脂 成分 (3)	感光性树脂 成分 (4)	感光性树脂 成分 (5)	感光性树脂 成分 (6)
碱可溶性树脂 (C)	碱可溶性树脂 (1) 75 重量份	碱可溶性树脂 (2) 75 重量份	碱可溶性树脂 (3) 75 重量份	碱可溶性树脂 (4) 75 重量份	碱可溶性树脂 (5) 30 重量份	碱可溶性树脂 (C6) 60 重量份
多官能 (甲基) 丙烯酸树脂 (D)	TMP 15 重量份	TMP 15 重量份	TMP 15 重量份	TMP 15 重量份	TMP 10 重量份	TMP 33.5 重量份
光聚合引发剂 (E)	MTPMP 3 重量份	MTPMP 3 重量份	MTPMP 3 重量份	MTPMP 3 重量份	MTPMP 3 重量份	MTPMP 4 重量份
增敏剂	DETX 1.5 重量份	DETX 1.5 重量份	DETX 1.5 重量份	DETX 1.5 重量份	DETX 1.0 重量份	DETX 1.5 重量份
紫外线吸收剂	BHHD 0.1 重量份	BHHD 0.1 重量份	BHHD 0.1 重量份	BHHD 0.1 重量份	BHHD 0.1 重量份	BHHD 0.1 重量份
有机溶剂	TNOL 5.4 重量份	TNOL 5.4 重量份	TNOL 5.4 重量份	TNOL 5.4 重量份	TNOL 55.9 重量份	PGME 0.9 重量份

- [0230] TMP :三羟甲基丙烷 (环氧丙烷改性) 三丙烯酸酯
 [0231] MTPMP :2—甲基—1—[4—(甲硫基) 苯基]—2—吗啉基—1—丙烷—1—酮
 [0232] DETX :2,4—二乙基噻吨酮
 [0233] BHHD :1,7—二 (4—羟基酚)—1,6—庚二烯—3,5—二酮
 [0234] TNOL :蒽品醇
 [0235] PGME :丙二醇—甲醚
 [0236] 表 4
 [0237]

	铝粉末 (A)	玻 璃 粉 末 (B)	感 光 性 树 脂 成 分	与 支 持 体 的 粘 接 性	图案评价			
					显像后		烧成后	
					宽度	高度	宽度	高度
实施例 1	A1	B1	(1)	○	A	A	A	A
实施例 2	A1	B1	(2)	○	A	A	A	A
实施例 3	A1	B1	(3)	○	A	A	A	A
实施例 4	A1	B2	(1)	○	A	A	A	A
实施例 5	A1	B2	(2)	○	A	A	A	A
实施例 6	A1	B2	(3)	○	A	A	A	A
实施例 7	A1	B3	(1)	○	B	B	B	B
实施例 8	A1	B3	(2)	○	B	B	B	B
实施例 9	A1	B3	(3)	○	B	B	B	B
实施例 10	A2	B1	(1)	○	A	A	A	A
实施例 11	A2	B2	(2)	○	A	A	A	A
实施例 12	A2	B3	(3)	○	A	A	A	A
实施例 13	A3	B1	(1)	○	B	B	B	B
实施例 14	A3	B2	(2)	○	B	B	B	B
实施例 15	A3	B3	(3)	○	C	C	C	C
实施例 16	A1	B4	(1)	×	B	B	B	B
实施例 17	A1	B1	(6)	○	A	A	A	A
实施例 18	A1	B1	(5)	○	A	A	A	A
实施例 19	A1	B1	(5)	○	A	A	A	A
实施例 20	A1	B1	(5)	○	A	A	A	A

[0238] 如表 4 所示,对显像后和烧成后的图案评价,实施例 1—6、10—12、17—20 特别优良。实施例 7—9、13、14 和 16 良好。实施例 15 较好。另外,对体积电阻的评价,实施例 1—15、17—20 在 50—200 $\mu\Omega \cdot \text{厘米}$ 范围内。实施例 16 在 400—600 $\mu\Omega \cdot \text{厘米}$ 范围内。

[0239] [比较例 1]

[0240] 除了使用表 5 所示的铝粉末、玻璃粉末和感光性树脂成分制备感光性糊剂外，其它与实施例 1 相同，在玻璃基板上依次形成感光性糊剂层、固化图案、电极图案。接着，利用上述的评价方法评价固化图案和电极图案。评价结果示于表 5。

[0241] 表 5

[0242]

	铝粉末(A)	玻璃粉末 (B)	感光性树脂成分	与支持体的 粘接性	图案评价			
					显像后		烧成后	
					宽度	高度	宽度	高度
比较例 1	A4	B1	(6)	—	—	—	—	—

[0243] 如表 5 所示，对显像后和烧成后的评价，比较例 1 出现凝聚或者凝胶化，不能进行评价。另外，观察电极图案的剥离。在体积电阻的评价中，比较例 1 在 $400\text{—}600\ \mu\Omega\cdot\text{厘米}$ 范围内。

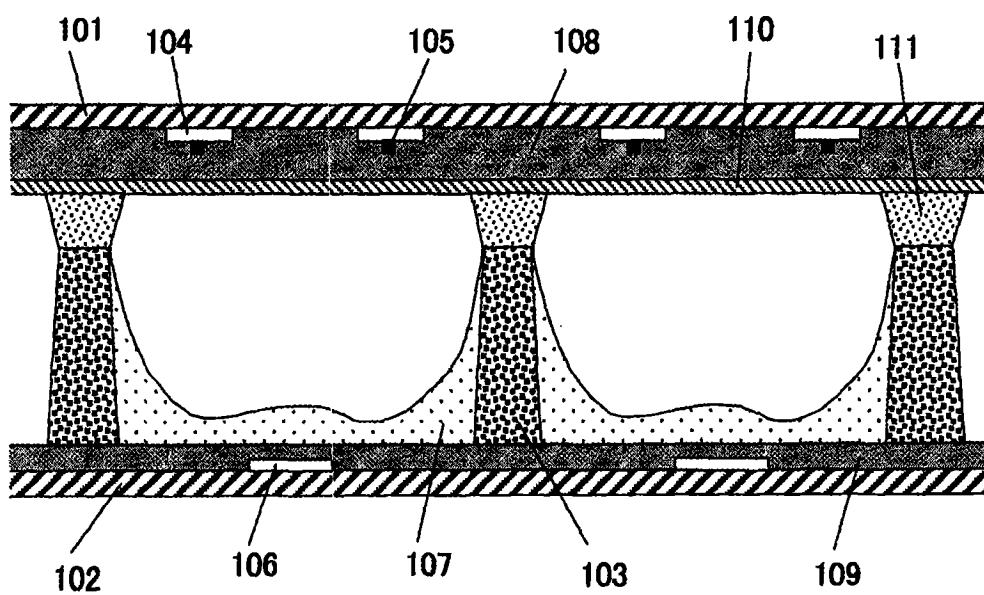


图 1

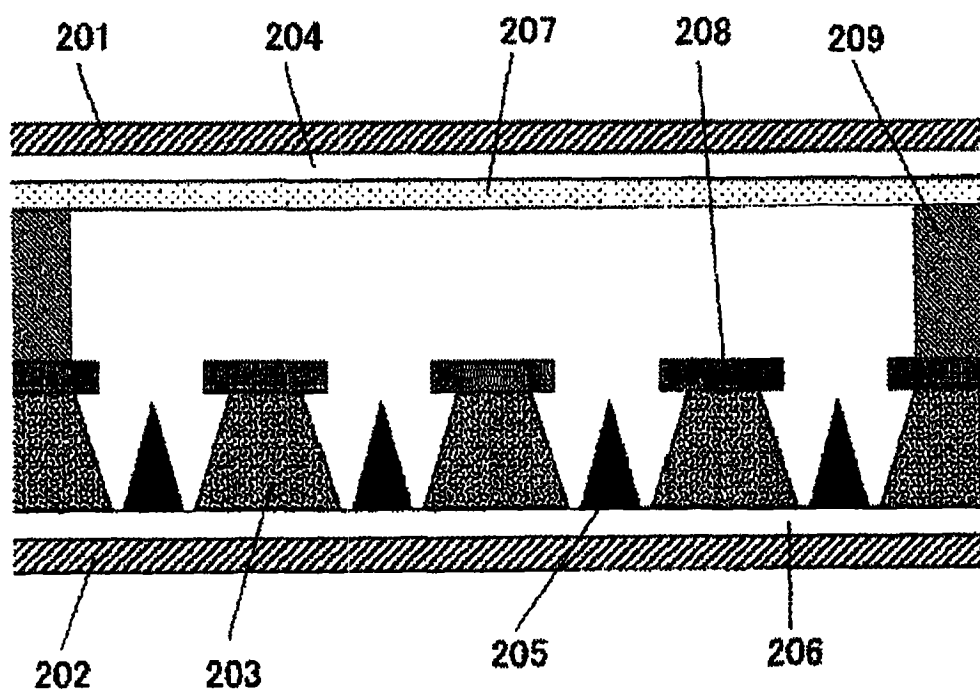


图 2