

(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2009-155149

(P2009-155149A)

(43) 公開日 平成21年7月16日(2009.7.16)

(51) Int.Cl.

C03C 8/14 (2006.01)

F I

C03C 8/14

テーマコード (参考)

4G062

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2007-333842 (P2007-333842)
 (22) 出願日 平成19年12月26日 (2007.12.26)

(71) 出願人 000002200
 セントラル硝子株式会社
 山口県宇部市大字沖宇部5253番地
 (74) 代理人 100123401
 弁理士 花田 吉秋
 (72) 発明者 西川 和浩
 三重県松阪市大町1510番地 セント
 ラル硝子株式会社硝子研究所内
 (72) 発明者 富永 耕治
 三重県松阪市大町1510番地 セント
 ラル硝子株式会社硝子研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 感光性導電ペースト用ガラスフリット

(57) 【要約】

【課題】 高精細パターンの導電回路形成が可能で、かつ、ペーストの増粘が抑制された感光性導電ペースト用ガラスフリットが望まれている。

【解決手段】 感光性の導電ペースト用ガラスフリットにおいて、軟化点が480～540℃で屈折率が1.5～1.7の範囲のガラスフリットが、導電性粉末および感光性有機成分を必須成分とする感光性導電ペースト中に5～50質量%含有されることを特徴とする感光性導電ペースト用ガラスフリット。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

感光性の導電ペースト用ガラスフリットにおいて、軟化点が $480 \sim 540^{\circ}\text{C}$ で屈折率が $1.5 \sim 1.7$ の範囲のガラスフリットが、導電性粉末および感光性有機成分を必須成分とする感光性導電ペースト中に $5 \sim 50$ 質量% 含有されることを特徴とする感光性導電ペースト用ガラスフリット。

【請求項 2】

ガラスフリットが質量% で、

SiO_2 $0 \sim 9$ 、

B_2O_3 $50 \sim 55$ 、

Al_2O_3 $12 \sim 20$ 、

ZnO $0 \sim 12$ 、

MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO から選択される少なくとも一種 $5 \sim 17$ 、

Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O から選択される少なくとも一種 $10 \sim 20$ 、

P_2O_5 $0 \sim 10$ 、

ZrO_2 $0 \sim 3$ 、

を含み、屈折率が $1.5 \sim 1.7$ であることを特徴とする請求項 1 に記載の感光性導電ペースト用ガラスフリット。

【請求項 3】

$\text{Li}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ の質量比が 0.2 以上、 0.5 以下、 $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ の質量比が 0.6 以上、 1.5 以下のガラスフリットを用いることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の感光性導電ペースト用ガラスフリット。

【請求項 4】

ガラスフリットの $30^{\circ}\text{C} \sim 300^{\circ}\text{C}$ における熱膨張係数が $(95 \sim 115) \times 10^{-7} / ^{\circ}\text{C}$ であることを特徴とする、請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項に記載の感光性導電ペースト用ガラスフリット。

【請求項 5】

ガラスフリットが最大粒子径 $8 \mu\text{m}$ 以下、平均粒子径 $0.5 \mu\text{m} \sim 3 \mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項に記載の感光性導電ペースト用ガラスフリット。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、プラズマディスプレイパネル、プラズマアドレス液晶表示パネルやその他の電気・電子回路における高精細パターン形成に用いられる感光性導電ペースト用ガラスフリットに関する。

【背景技術】

【0002】

近年、回路材料やディスプレイにおいて、小型化や高密度化、高精細化、高信頼性の要求が高まっており、それに伴って、パターン加工技術も技術向上が望まれている。特に、導体回路パターンの微細化は小型化、高密度化には不可欠な要求として各種の方法が提案されている。

【0003】

例えば、プラズマディスプレイパネル (PDP) は、液晶パネルに比べて高速の表示が可能であり、かつ大型化が容易であることから、OA 機器および情報表示装置などの分野に浸透している。また、高品位テレビジョンの分野などでの進展が非常に期待されている。

【0004】

このような用途の拡大にともなって、PDP は微細で多数の表示セルを有するカラー PDP が注目されている。PDP は、前面ガラス基板と背面ガラス基板との間に備えられた

10

20

30

40

50

放電空間内で対抗するアノードおよびカソード電極間にプラズマ放電を生じさせ、上記放電空間内に封入されているガスから発光させることにより表示を行うものである。この場合、ガラス基板上のアノードおよびカソード電極は、複数本の線状電極を平行に配置されており、互いの電極が僅小な間隙を介して対抗し、かつ互いの線状電極が交差する方向を向くように重ね合わせて構成される。PDPの中で、蛍光体によるカラー表示に適した3電極構造の面放電型PDPは、互いに平行に隣接した一对の表示電極からなる複数の電極対と、各電極対と直交する複数のアドレス電極とを有する。

【0005】

上記のアドレス電極は、通常スクリーン印刷法でアドレス電極に対応するマスクパターンを有した印刷マスクを用いて、ガラス基板上に銀ペーストなどの導電ペーストを印刷した後焼成して形成される。しかしながら、スクリーン印刷法ではマスクパターン精度、スクイーズ硬さ、印刷速度、分散性などの最適化を図っても電極パターンの幅を100 μ m以下に細くすることができず、ファインパターン化には限界があった。また、スクリーン印刷による方法では、印刷マスクの精度は、マスク製版の精度に依存するので印刷マスクが大きくなるとマスクパターンの寸法誤差が大きくなってしまう。このため30インチ以上の大面積のPDPの場合に、高精細のPDP作製がますます技術的に困難となっている。

【0006】

さらに、PDPには透過型と反射型があるが、反射型では背面ガラスの発光層側にアドレス電極および絶縁層の隔壁(リブ)が設けられ、その後に蛍光体が形成されている。アドレス電極を導電ペーストで印刷し、乾燥させた後、隔壁用の印刷マスクによって絶縁ガラスペーストを所定の高さ、幅によって異なるが、焼成前の高さ200 μ mの隔壁では、15回以上重ねて印刷する。その後、導電ペーストおよび絶縁ペーストを一括に焼成してアドレス電極および隔壁を形成する。しかしながら、大型のPDPになればなるほどガラス基板の一端を基準として、隔壁用の位置合わせを行うと、ガラス基板の他端では、すでに導電ペーストのパターンピッチ(印刷マスクの寸法精度に依存する)と隔壁用の印刷マスクのパターンピッチとが累積されることから、アドレス電極と隔壁との間に大きな位置ずれが生じてしまう。このため高精細な電極パターンが得られず、大型化も非常に制限されるようになり、問題点の解決が必要となっている。

【0007】

これらスクリーン印刷の欠点を改良する方法として、絶縁ペーストを焼成後、導電ペーストを印刷し、焼成して電極形状の改良を図ったものや、アノードの電極形成にフォトリソグラフィ技術を用いたものおよびフォトレジストを用いたフォトリソグラフィ技術による導電ペーストが提案されている(特許文献1~3参照)。

【特許文献1】特開平1-206538号公報

【特許文献2】特開平1-296534号公報

【特許文献3】特開昭63-205255号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

しかし、既存技術のものは、最近求められているより微細なパターン形成に加えて低抵抗と大型化を同時に満足する技術としては、十分ではなかった。

【0009】

より微細なパターン形成において、フォトリソグラフィ技術が必要であり、このためには電極としての導電性以外に、感光性が求められるが、ペーストの有機成分とガラス成分の屈折率が異なると、両界面で乱反射を起こし、精細なパターンが得られない。

【0010】

また、低抵抗を求めるとペースト中の導電性粉末を多くすれば良いと思われるが、ガラス基板との付着強度を上げるためには、ペースト中のガラス成分が必要であり、この量や成分は極めて重要である。基板との接着には、熱膨張係数を基板に揃えて、かつ軟化温度

は低い必要もある。

【0011】

さらに、微細なパターンを精度良く作製できるようにするためには、フリットの粒径も重要であるが、この径は小さければよいというものではなく、ガラスの成分や接着性・焼結性との兼ね合いが必要となってくる。

【0012】

このように、導電性ペーストに求められる組成や性質は、回路材料やディスプレイの進歩によって絶えず変化しており、それを満たすペースト材料には新しい性能が求められるのが現状である。

【課題を解決するための手段】

10

【0013】

本発明は、感光性の導電ペースト用ガラスフリットにおいて、軟化点が $480\sim540^{\circ}\text{C}$ で屈折率が $1.5\sim1.7$ の範囲のガラスフリットが、導電性粉末および感光性有機成分を必須成分とする感光性導電ペースト中に $5\sim50$ 質量%含有されることを特徴とする感光性導電ペースト用ガラスフリットである。

【0014】

また、ガラスフリットが質量%で、 SiO_2 $0\sim9$ 、 B_2O_3 $50\sim55$ 、 Al_2O_3 $12\sim20$ 、 ZnO $0\sim12$ 、 MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO から選択される少なくとも一種 $5\sim17$ 、 Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O から選択される少なくとも一種 $10\sim20$ 、 P_2O_5 $0\sim10$ 、 ZrO_2 $0\sim3$ 、を含み、
屈折率が $1.5\sim1.7$ であることを特徴とする上記の感光性導電ペースト用ガラスフリットである。

20

【0015】

また、 $\text{Li}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ の質量比が 0.2 以上、 0.5 以下、 $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ の質量比が 0.6 以上、 1.5 以下のガラスフリットを用いることを特徴とする上記の感光性導電ペースト用ガラスフリットである。

【0016】

さらに、ガラスフリットの $30^{\circ}\text{C}\sim300^{\circ}\text{C}$ における熱膨張係数が $(95\sim115)\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ であることを特徴とする、上記の感光性導電ペースト用ガラスフリットである。

30

【0017】

さらにまた、ガラスフリットが最大粒子径 $8\mu\text{m}$ 以下、平均粒子径 $0.5\mu\text{m}\sim3\mu\text{m}$ であることを特徴とする上記の感光性導電ペースト用ガラスフリットである。

【発明の効果】

【0018】

感光性の導電ペースト用ガラスフリットにおいて、フォトリソグラフィ法により高精細のパターン解像度が得られ、かつ、低抵抗を有する電極パターンが形成でき、さらに、ガラスフリットと有機成分との反応によるペーストの増粘を抑制できるようなガラスフリットを提供できる。

【発明を実施するための最良の形態】

40

【0019】

本発明は導電ペーストに感光性を付与し、これにフォトリソグラフィ技術を用いて、微細で低抵抗な電極が効率よく形成できるようにするものである。

【0020】

使用される導電性粉末は、導電性を有する粉末であればよいが、好ましくは Ag 、 Au 、 Pd 、 Ni 、 Cu 、 Al および Pt の群から選ばれる少なくとも1種を含むもので、ガラス基板上に 600°C 以下の温度で焼き付けできる低抵抗の導電性粉末が使用される。

【0021】

本発明において、ガラスフリットは導電性粉末をガラス基板上に強固に焼き付けることが可能であり、また導電性粉末を焼結するための焼結助剤の効果や導体抵抗を下げる効果

50

がある。

【0022】

質量%で SiO_2 を0～9、 B_2O_3 を50～55、 Al_2O_3 を12～20、 ZnO を0～12、 MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO のうち、すくなくとも1種類以上を5～17、 Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O のうち、すくなくとも1種類以上を10～20、 P_2O_5 を0～10、 ZrO_2 を0～3含むガラスフリットを5～50質量含有することが好ましい。この範囲であると500～600℃で導体膜をガラス基板上に強固に焼き付けできるガラスフリットが得られる。

【0023】

SiO_2 はガラス形成成分であり、別のガラス形成成分である B_2O_3 と共存させることにより、安定したガラスを形成することができるもので、9%（質量%、以下においても同様である）まで含有できる。9%より多くなると耐熱温度が増加し、600℃以下でガラス基板上に焼き付けが難しくなる。

10

【0024】

B_2O_3 は SiO_2 同様のガラス形成成分であり、ガラス溶融を容易とし、導電ペーストの電気絶縁性、強度、熱膨張係数などの電気、機械および熱的特性を損なうことのないように焼き付け温度を500～600℃の範囲に制御するために配合される。ガラス中に50～55%で含有させるのが好ましい。50%未満ではガラスの流動性が不十分となり、焼結性が損なわれ密着強度が低下する。他方55%を越えるとガラスの軟化点が高くなり過ぎ、焼結性を損う。より好ましくは50～53%の範囲である。

20

【0025】

ZnO はガラスの軟化点を下げ、熱膨張係数を適宜範囲に調整するもので、ガラス中に12%まで含有できる。12%を越えるとペースト中の感光性成分と反応して短時間でペーストの粘度が上昇するようになる。より好ましくは0～6%の範囲である。

【0026】

Al_2O_3 はガラスに適度の流動性を与え、かつ、ガラスの耐化学性を高める作用があり、12～20%含有させる。12%未満ではガラスの耐化学性が不十分となり、ガラス中のアルカリイオンの溶出量が多くなりペーストの粘度が上昇するようになる。20%を越えるとガラスの流動性が悪化し、焼結性を損なう。より好ましくは13～17%の範囲である。

30

【0027】

MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO はガラスに適度に流動性を与え、ガラスの耐化学性を高める効果があり、すくなくとも1種類以上を5～17%含有させる。5%未満ではガラスの耐化学性が不十分となり、ガラス中のアルカリイオンの溶出量が多くなってペーストの粘度が上昇するようになる。他方17%を越えるとガラスの熱膨張係数が高くなり過ぎる。

【0028】

R_2O （ Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O ）はガラスの軟化点を下げ、適度に流動性を与え、熱膨張係数を適宜範囲に調整するものであり、すくなくとも1種類以上を10～20%の範囲で含有させることが好ましい。10%未満では上記作用を発揮し得ず、他方20%を越えると熱膨張係数を過度に上昇させるとともに、ガラス中のアルカリイオンの溶出量が多くなってペーストの粘度が上昇するようになる。

40

【0029】

また、 Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O の質量比率を $\text{Li}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ の質量比が0.2以上、0.5以下、 $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ の質量比が0.6以上、1.5以下とすることで、ガラス中のアルカリイオンの溶出量を抑制できる。この範囲を逸脱するとガラス中のアルカリイオンの溶出量が多くなってペーストの粘度が上昇するようになる。

【0030】

P_2O_5 はガラス形成成分であり、別のガラス形成成分である SiO_2 と共存させることにより、安定したガラスを形成するとともに耐化学性を高めることができるもので、0

50

～10%含有させる。10%を越えると軟化点が高くなり、流動性が不十分となり、焼結性が損なわれる。また、 SiO_2 との共存量は $\text{SiO}_2 + \text{P}_2\text{O}_5$ が2～10%とすることが好ましい。2%未満ではガラスの形成が不安定となり、他方10%を越えるとガラスの流動性が低下し、緻密な焼結体を得ることが困難となる。

【0031】

ZrO_2 は、ガラスの耐化学性を高める効果があり、0～3%の範囲で含有させる。より好ましくは、0.1%～3%の範囲である。

【0032】

ガラスフリットの粒子径は、最大粒子径を8 μm 以下とする。8 μm を超えると感光性導電ペーストを高密度化、高精細化して形成した際に局所的な導電抵抗の上昇を来す不具合が発生する。好ましくは2～6 μm の範囲である。平均粒子径は感光性導電ペーストの焼結性及びガラス基板との接着性を左右する重要な要素で、0.5～3 μm の範囲とする。0.5 μm 未満ではガラス中のアルカリイオンの溶出量が多くなりペーストの粘度が上昇するようになる。他方、3 μm を超えるとガラス基板との接着性が低下する。好ましくは0.5～2 μm の範囲である。

【0033】

感光性導電ペースト中のガラスフリット含有量としては、5～50質量%であることが好ましい。ガラスフリットは電気絶縁性であるので含有量が50質量%を越えると電極の抵抗が増大するので好ましくない。5質量%以下では、電極膜とガラス基板との強固な接着強度が得られにくい。

【0034】

パターン形成性の容易さから、ガラスフリットの屈折率は1.5～1.7の範囲にあるのが好ましい。一般に絶縁体として用いられるガラスは、1.5～1.9程度の屈折率を有している。感光性ガラスペースト法を用いる場合には、有機成分の平均屈折率がガラス粉末の平均屈折率と大きく異なる場合は、ガラス粉末と感光性有機成分の界面での反射・散乱が大きくなり、精細なパターンが得られない。一般的な有機成分の屈折率は1.45～1.7であるため、パターン形成性を向上させるためには、ガラスフリットと有機成分の屈折率を整合させ、ガラスフリットの平均屈折率を1.5～1.7にすることが好ましい。さらにパターン形成性を向上させるには1.5～1.6がより好ましい。

【実施例1】

【0035】

以下、実施例に基づき、説明する。

【0036】

ガラスフリットは、 SiO_2 源として微粉珪砂を、 B_2O_3 源としてほう酸を、 Al_2O_3 源としてアルミナを、 ZnO 源として亜鉛華を、 MgO 源として酸化マグネシウムを、 CaO 源として炭酸カルシウムを、 SrO 源として炭酸ストロンチウムを、 BaO 源として炭酸バリウムを、 Li_2O 源として炭酸リチウムを、 Na_2O 源として炭酸ナトリウムを、 K_2O 源として炭酸カリウムを、 P_2O_5 源としてリン酸ホウ素を、 ZrO_2 源としてジルコンを要した。これらを所望の低融点ガラス組成となるべく調合したうえで、白金ルツボに投入し、電気加熱炉内で1100～1200℃、1～2時間で加熱溶解して表1の実施例1～4、表2の比較例1～4に示す組成のガラスを得た。

【0037】

10

20

30

40

【表 1】

実施例	1	2	3	4
SiO ₂	4.0		3.7	4.0
B ₂ O ₃	51.0	50.5	51.1	52.0
Al ₂ O ₃	13.6	12.5	18.5	12.2
ZnO				3.0
BaO	10.2	9.0	10.0	9.0
MgO				
CaO	3.7			
SrO				
K ₂ O	6.3	9.5	5.8	9.0
Na ₂ O	8.2	7.5	7.9	7.0
Li ₂ O	2.0	2.5	2.0	2.0
P ₂ O ₅		8.0		
ZrO ₂	1.0	0.5	1.0	1.8
熱膨張係数($\times 10^{-7}$) [30~300°C]	99	109	98	100
ガラス軟化点(°C)	519	527	528	510
Na ₂ O/K ₂ O	1.3	0.79	1.36	0.78
Li ₂ O/K ₂ O	0.32	0.26	0.34	0.22
最大粒子径(μm)	2.9	4.5	5.8	3.2
平均粒子径(μm)	0.8	1.6	2.0	1.2
ペースト粘度上昇	◎	○	○	◎
屈折率(nd)	1.54	1.53	1.52	1.54
焼成温度(°C)	540	560	580	520
フリット重量%	20	30	40	15
接着強度	○	○	○	○
カーボン残渣	○	○	○	○

10

20

30

【 0 0 3 8 】

【表 2】

比較例	1	2	3	4
SiO ₂	3.0	7.6	8.7	8.5
B ₂ O ₃	39.0	48.8	44.5	54.2
Al ₂ O ₃		16.9	5.6	
ZnO	33.4		16.1	
BaO	9.7	21.5	12.1	10.9
MgO				
CaO				4.0
SrO				
K ₂ O	14.9	3.5	2.0	10.7
Na ₂ O		1.7		8.8
Li ₂ O			11.0	3.0
P ₂ O ₅				
ZrO ₂				
熱膨張係数(×10 ⁻⁷) [30~300℃]	87	61	93	106
ガラス軟化点(℃)	470	593	508	511
Na ₂ O/K ₂ O	—	0.49	—	0.82
Li ₂ O/K ₂ O	—	—	—	0.27
最大粒子径(μm)	5.0	13.0	3.0	9.0
平均粒子径(μm)	2.0	4.0	1.0	3.0
ペースト粘度上昇	×	×	×	×
屈折率(nd)	1.58	1.54	1.60	1.55
焼成温度(℃)	510	600	560	580
フリット重量%	70	20	30	3
接着強度	○	×	○	×
カーボン残渣	×	○	○	○

【0039】

ガラスの一部は型に流し込み、ブロック状にして熱物性(熱膨張係数、軟化点、屈折率)測定用に供した。残余のガラスは急冷双ロール成形機にてフレーク状とし、粉碎装置で平均粒径0.5~3 μm、最大粒径8 μm未満の粉末状に整粒した。

【0040】

軟化点は、リトルトン粘度計を用い、粘度係数 $\eta = 10^{7.6}$ に達したときの温度とした。また、熱膨張係数は、熱膨張計を用い、5℃/分で昇温したときの30~300℃での伸び量から求めた。

【0041】

(感光性ペーストの作製)

残余の感光性導電ペースト用ガラスフリットを感光性化合物を含む有機成分に分散し、感光性ペーストを得た。

【0042】

得られた感光性ペーストについて、分散直後のペースト粘度[V1]と5℃冷温室に24時間静置した後のペースト粘度[V2]を測定し、[V2/V1]が1.2未満の場合を感光性成分との反応が無いと判断して◎を、1.2~1.5の範囲に有る場合を感光性成分との反応が有るが、実用上の問題は無いと判断して○を、1.5を超える場合を感光性成分との反応が有ると判断して×とした。

【0043】

また、焼成膜に粘着テープを貼り付け、剥離がないものを○、剥離があるものを×として、接着強度を評価した。

【0044】

(結果)

表1における実施例1～4に示すように、本発明の組成範囲内においては、感光性成分との反応によるペースト粘度の上昇が抑制されており、プラズマディスプレイパネル、プラズマアドレス液晶表示パネルやその他の電気・電子回路における高精細パターン形成に用いられる感光性導電ペースト用ガラスフリットに好適に使用できる。

【0045】

他方、本発明の組成範囲を外れる表2における比較例1～4は、好ましい物性値や接着強度が得られず、さらに感光性成分との反応によるペースト粘度の上昇が認められ、高精細パターン形成に用いられる感光性ペーストとして使用される感光性導電ペースト用ガラスフリットとして適用し得ない。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4G062 AA09 BB05 BB08 DA01 DA02 DA03 DB04 DC06 DD01 DD02
DD03 DE01 DE02 DE03 DE04 DF01 EA01 EA02 EA03 EA04
EA10 EB01 EB02 EB03 EB04 EC01 EC02 EC03 EC04 ED01
ED02 ED03 ED04 EE01 EE02 EE03 EE04 EF01 EF02 EF03
EF04 EG01 EG02 EG03 EG04 FA01 FA10 FB01 FC01 FC02
FC03 FD01 FE01 FF01 FG01 FH01 FJ01 FK01 FL01 GA01
GA10 GB01 GC01 GD01 GE01 HH01 HH03 HH05 HH07 HH09
HH11 HH13 HH15 HH17 HH20 JJ01 JJ03 JJ05 JJ07 JJ10
KK01 KK03 KK05 KK07 KK10 MM12 NN01 NN29 PP12 PP13