

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4031593号  
(P4031593)

(45) 発行日 平成20年1月9日(2008.1.9)

(24) 登録日 平成19年10月26日(2007.10.26)

(51) Int. Cl.	F I
<b>G O 3 F 7/039 (2006.01)</b>	G O 3 F 7/039
<b>G O 3 F 7/004 (2006.01)</b>	G O 3 F 7/004 5 O 1
<b>H O 1 L 21/027 (2006.01)</b>	G O 3 F 7/004 5 O 5
	G O 3 F 7/004 5 I 2
	H O 1 L 21/30 5 O 2 R

請求項の数 5 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願平11-104901	(73) 特許権者	591021305 太陽インキ製造株式会社 東京都練馬区羽沢二丁目7番1号
(22) 出願日	平成11年4月13日(1999.4.13)	(73) 特許権者	000004341 日油株式会社 東京都渋谷区恵比寿四丁目20番3号
(65) 公開番号	特開2000-298344(P2000-298344A)	(74) 代理人	100097135 弁理士 ▲吉▼田 繁喜
(43) 公開日	平成12年10月24日(2000.10.24)	(72) 発明者	伊藤 秀之 埼玉県比企郡嵐山町大字大蔵388番 太陽インキ製造株式会社 嵐山事業所内
審査請求日	平成17年3月24日(2005.3.24)	(72) 発明者	佐藤 篤 神奈川県横浜市戸塚区下倉田町447-1
		(72) 発明者	中西 太 神奈川県横浜市戸塚区下倉田町473 最終頁に続く

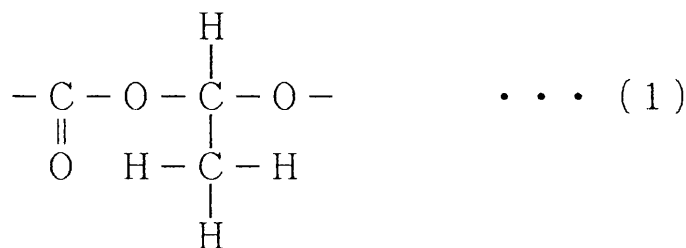
(54) 【発明の名称】 ポジ型感光性樹脂組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A) 主鎖に下記一般式(1)で表わされる連結基を2個以上有する重量平均分子量1,000~100,000の重合体、及び(B)活性エネルギー線の照射により酸を発生する化合物を含有することを特徴とするポジ型感光性樹脂組成物。

【化1】

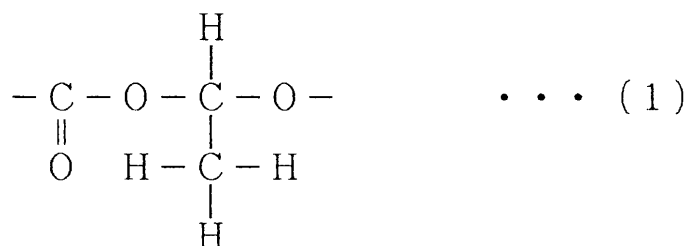


【請求項2】

(A) 主鎖に下記一般式(1)で表わされる連結基を2個以上有する重量平均分子量1,000~100,000の重合体、(B)活性エネルギー線の照射により酸を発生する化

合物、及び ( C ) 無機粉末を含有することを特徴とするポジ型感光性樹脂組成物。

【化 2】



10

【請求項 3】

無機粉末 ( C ) として、( C - 1 ) ガラス粉末、( C - 2 ) セラミック粉末、( C - 3 ) 黒色顔料及び ( C - 4 ) 導電性粉末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 2 に記載のポジ型感光性樹脂組成物。

【請求項 4】

前記重合体 ( A ) が、ジカルボン酸とジビニルエーテルの重合体で、重量平均分子量が約 1,000 ~ 100,000 のポリヘミアセタールエステルであることを特徴とする請求

20

【請求項 5】

フィルム状もしくはペースト状であることを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれか一項に記載のポジ型感光性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、プリント配線板や液晶ディスプレイパネル、プラズマディスプレイパネル (以下、PDP と略称する) の製造に用いられるエッチングレジスト、ガラスペースト及び導電性ペーストとして好適なポジ型感光性樹脂組成物に関し、とりわけ PDP の隔壁材料、電極材料、ブラックマトリクス材料として有用なアルカリ現像型のポジ型感光性樹脂組成物に関する。

30

【0002】

【従来の技術】

PDP は、プラズマ放電による発光を利用して映像や情報の表示を行う平面ディスプレイであり、パネル構造や駆動方法によって DC 型と AC 型に分類される。この PDP によるカラー表示の原理は、リブ (隔壁) によって離間された前面ガラス基板と背面ガラス基板に形成された対向する両電極間のセル空間 (放電空間) 内でプラズマ放電を生じさせ、各セル空間内に封入されている He、Xe 等のガスの放電により発生する紫外線で背面ガラス基板内面に形成された蛍光体を励起し、3 原色の可視光を発生させるものである。そのため、各セル空間は、DC 型 PDP においては格子状のリブにより区画され、一方、AC 型 PDP においては基板面に平行に列設されたリブにより区画されており、いずれの型式においてもセル空間の区画はリブによりなされている。

40

【0003】

図 1 は、フルカラー表示の 3 電極構造の面放電方式 PDP の構造例を部分的に示している。前面ガラス基板 1 の下面には、放電のための透明電極 3 a 又は 3 b と該透明電極のライン抵抗を下げるためのバス電極 4 a 又は 4 b とから成る一対の表示電極 2 a、2 b が所定のピッチで多数列設されている。これらの表示電極 2 a、2 b の上には、電荷を蓄積するための透明誘電体層 5 (低融点ガラス) が印刷、焼成によって形成され、その上に保護層 (MgO) 6 が蒸着されている。この保護層 6 は、表示電極の保護、放電状態の維持等の

50

役割を有している。

【0004】

一方、背面ガラス基板7の上には、放電空間を区画するストライプ状のリブ(隔壁)8と各放電空間内に配されたアドレス電極(データ電極)9が所定のピッチで多数列設されている。また、各放電空間の内面には、赤(10a)、緑(10b)、青(10c)の3色の蛍光体膜が規則的に配されている。フルカラー表示においては、このような赤、緑、青の3原色の蛍光体膜10a、10b、10cで1つの画素が構成されている。

【0005】

そして、上記PDPでは、一对の表示電極2aと2bの間に交流のパルス電圧を印加し、同一基板上の電極間で放電させ(面放電方式)、この放電により発生した紫外線が背面基板7の蛍光体膜10a、10b、10cを励起し、発生した可視光を前面基板1の透明電極3a、3bを透かして見る構造となっている(反射型)。

10

【0006】

このような構造を有するPDPにおいて、上記隔壁を形成する方法として、ガラスペーストをスクリーン印刷法にてパターンニングする方法が知られている。しかし、このスクリーン印刷法による隔壁パターンの形成方法は、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等の問題があり、歩留まりが低く、PDPの大画面化及び高精細化への対応が困難になってきた。

【0007】

これに対し、従来、スクリーン印刷法に代わり得る隔壁パターンの形成方法として、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、特開平2-165538号、特開平5-342992号参照)。

20

この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基板上にコーティングし、露光、現像によってパターンを形成するものである。このフォトリソグラフィ法に用いる上記紫外線硬化型ガラスペースト材料としては、アルカリ現像タイプのものが有利であり、特に、カルボキシル基と不飽和二重結合を共に有する高分子化合物やこれらの官能基を別個に有するポリマー、モノマー等を、光重合開始剤と共にガラスペーストに添加したネガ型の感光性ガラスペーストが一般的に知られている。

【0008】

しかしながら、ネガ型の感光性ガラスペーストは、塩基性のガラス粉末とカルボキシル基を有する高分子化合物を混合するために短時間で増粘するという粘度安定性の問題があった。

30

これに対し、最近では、ペーストの増粘を防ぐために、有機酸を加えたり、無機酸を加える方法が提案されている。

【0009】

しかし、いずれもペースト中にカルボキシル基を有する高分子化合物以外に酸性成分を加えるため、アルカリ現像時に光硬化部の現像耐性が低下し易いという欠点があった。特にネガ型の感光性ガラスペーストでは、その成分中にガラス粉末などを多量に含むために、基板とペーストの密着部分が露光不足となり、硬化不十分なため、現像時に現像液により侵食されて所謂アンダーカットが発生し易く、微細パターンの形成に限界があった。

40

【0010】

また一方で、微細パターンを形成する目的のために、エッチングレジストとして既知のポジ型感光性樹脂組成物を感光性ガラスペーストに用いることが考えられる。しかしながら、従来のポジ型感光性樹脂組成物は、一般的にナフトキノン系を樹脂骨格とする感光性樹脂を含有するために焼成後に残渣が残り易く、焼成物パターンの形成には適用されていないのが実情である。また、このポジ型の感光性樹脂組成物は、確かにエッチングレジストとしての特性は満足するものであるが、感度が不十分で、しかも強塩基性溶液でレジストを剥離する必要があるという欠点があった。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】

50

そこで、本発明は、前記のような従来技術が抱える問題点や欠点に鑑みてなされたものであり、その主たる目的は、極めて多量にガラス粉末などの無機粉末を含有していても保存安定性（粘度安定性）に優れると共に、アンダーカットを生ずることなく高い解像性を示し、フォトリソグラフィ技術により大面積の高精細パターンを容易に形成し得るアルカリ現像型の感光性樹脂組成物を提供することにある。

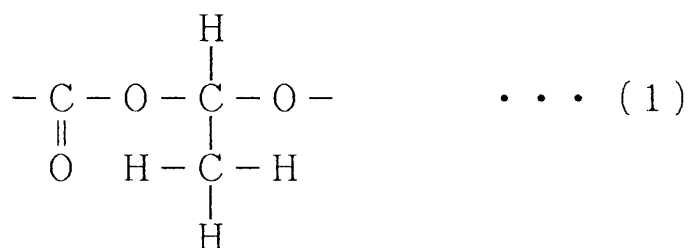
また、本発明の他の目的は、優れた感度を有し、紫外線を照射することで弱アルカリ水溶液でも剥離、除去が可能となるエッチングレジストとして有用なポジ型の感光性樹脂組成物を提供することにある。

#### 【0012】

##### 【課題を解決するための手段】

前記目的を達成するために、本発明に係るポジ型感光性樹脂組成物の基本的な第一の態様は、(A)主鎖に下記一般式(1)で表わされる連結基を2個以上有する重量平均分子量1,000~100,000の重合体、及び(B)活性エネルギー線の照射により酸を発生する化合物(以下、光酸発生剤という)を含有することを特徴としており、また第二の態様は、(A)主鎖に下記一般式(1)で表わされる連結基を2個以上有する重量平均分子量1,000~100,000の重合体、(B)光酸発生剤、及び(C)無機粉末を含有することを特徴としている。

##### 【化3】



#### 【0013】

なお、上記無機粉末としては、(C-1)ガラス粉末、(C-2)セラミック粉末、(C-3)黒色顔料及び(C-4)導電性粉末から選ばれる少なくとも1種の無機粉末が好適に用いられる。また、上記重合体(A)としては、ジカルボン酸とジビニルエーテルの重合体で、重量平均分子量が約1,000~100,000のポリヘミアセタールエステルが好適に用いられる。また、このような本発明のポジ型感光性樹脂組成物は、ペースト形状態であってもよく、予めフィルム状に製膜したドライフィルムの形態であってもよい。

#### 【0014】

##### 【発明の実施の形態】

本発明のポジ型感光性樹脂組成物は、必須成分として、主鎖に前記一般式(1)で表わされる連結基を2個以上有する重量平均分子量1,000~100,000の重合体(A)、好ましくはジカルボン酸とジビニルエーテル化合物との重付加反応から得られるポリヘミアセタールエステルを含む点に特徴がある。

これにより、本発明のポジ型感光性樹脂組成物は、皮膜形成成分がカルボキシル基を主鎖の連結部に取り込んだ樹脂で構成されているので、極めて多量にガラス粉末などの無機微粉体を含有していても保存安定性（粘度安定性）に優れたものとなる。しかも、本発明のポジ型感光性樹脂組成物は、主鎖切断タイプのポリヘミアセタールエステルと光酸発生剤を用いたポジ型感光性樹脂組成物であるので、優れた感度を有し、アンダーカットを生ずることなく高い解像度で高精細なパターンを形成することができる。

#### 【0015】

また、本発明のポジ型感光性樹脂組成物によれば、活性エネルギー線、好ましくは紫外線

10

20

30

40

50

の照射により、前記光酸発生剤 ( B ) が分解して酸を発生し、この酸の触媒作用により前記重合体 ( A ) の主鎖が切断され、遊離のカルボキシル基を生成するので、アルカリ水溶液に対して可溶性となる。従って、かかる組成物を用いて形成したエッチングレジストの露光部分は、アルカリ水溶液による剥離、除去が容易となる。即ち、エッチングレジストのパターン形成時に用いる現像液 ( 例えば、炭酸ナトリウム等の弱アルカリ水溶液 ) と同じ溶液でレジストの剥離、除去が可能となり、工程の簡略化を図ることができる。つまり、全ての工程において、同じ溶液で現像もしくは剥離、除去ができるという特徴がある。

**【 0 0 1 6 】**

このような本発明のポジ型感光性樹脂組成物において、皮膜形成成分を構成する前記重合体 ( A ) の重量平均分子量は、 $1,000 \sim 100,000$  の範囲に限定される。その理由は、重量平均分子量が  $1,000$  未満では、乾燥塗膜の強度が弱くなって現像時に剥離等が生じ易くなり、一方、 $100,000$  を超えると、弱アルカリ水溶液による現像が出来難くなる場合があり、好ましくないからである。

10

**【 0 0 1 7 】**

また、本発明の組成物において、特に前記重合体 ( A ) として好適なポリヘミアセタールエステルは、2個のカルボキシル基を有する化合物と2個のビニルエーテル基を有する化合物を、適当な触媒の存在下、常温  $\sim 100$  で反応させて合成される。この合成反応は、無触媒下でも進行するが、必要に応じて微量の酸触媒を用いることが好ましい。

ここで、2個のカルボキシル基を有する化合物としては、例えばシュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、シクロヘキサンジカルボン酸等のジカルボン酸が挙げられるが、ネオペンチルグリコールのようなジオールに酸無水物を付加して得られる二官能カルボン酸化合物も使用できる。

20

また、2個のビニルエーテル基を有する化合物としては、例えばブタンジオールジビニルエーテル、シクロヘキサンジオールジビニルエーテル、シクロヘキサンジメタノールジビニルエーテル、ジエチレングリコールジビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、テトラエチレングリコールジビニルエーテル、エチレングリコールジビニルエーテル、ヘキサンジオールジビニルエーテルなどのジビニルエーテル化合物が挙げられる。

**【 0 0 1 8 】**

こうして合成されるポリヘミアセタールエステルは、主鎖末端に残存するカルボキシル基に由来する酸価が  $15 \text{ mg KOH / g}$  未満であることが好ましい。この理由は、酸価が  $15 \text{ mg KOH / g}$  以上では、塗膜の活性エネルギー線非照射部の弱アルカリ水溶液に対する耐現像性が不十分となり、良好なパターンが形成され難くなり好ましくないからである。特に、遊離カルボキシル基は、加熱時の分解触媒になったり、ガラスペーストの安定性を阻害するため、上記樹脂の酸価は  $10 \text{ mg KOH / g}$  以下にすることがより好ましい。なお、樹脂合成後に残存カルボキシル基をモノビニルエーテル化合物でブロックさせても良い。

30

**【 0 0 1 9 】**

前記重合体 ( A ) は、組成物全量の  $5 \sim 50$  重量 % の割合で配合することが好ましい。該重合体の配合量が上記範囲よりも少なすぎる場合、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、上記範囲よりも多すぎると、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。

40

**【 0 0 2 0 】**

本発明のポジ型感光性樹脂組成物は、前記重合体 ( A ) に加えて、光酸発生剤、即ち活性エネルギー線の照射により酸を発生する化合物 ( B ) を必須成分として含む。この光酸発生剤 ( B ) としては、各種カチオン重合開始剤、例えばジアゾニウム塩、ヨードニウム塩、プロモニウム塩、クロロニウム塩、スルホニウム塩、セレノニウム塩、ピリリウム塩、チアピリリウム塩、ピリジニウム塩等のオニウム塩；トリス ( トリハロメチル ) - s - ト

50

リアジン及びその誘導体等のハロゲン化合物；スルホン酸の2-ニトロベンジルエステル；イミノスルホナート；1-オキソ-2-ジアゾナフトキノ-4-スルホナート誘導体；N-ヒドロキシイミド=スルホナート；トリ(メタンスルホニルオキシ)ベンゼン誘導体；ビススルホニルジアゾメタン類；スルホニルカルボニルアルカン類；スルホニルカルボニルジアゾメタン類；ジスルホン化合物等が用いられる。

【0021】

これらの光酸発生剤(B)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。市販されているものとしては、例えばユニオン・カーバイト社製のCYRACURE(登録商標)UVI-6950、UVI-6970、旭電化工業社製のオプトマーSP-150、SP-151、SP-152、SP-170、SP-171、日本曹達社製のCI-2855、デグサ社製のDegacereKI 85 Bなどのトリアリールスルホニウム塩や非置換又は置換されたアリールジアゾニウム塩、ジアリールヨードニウム塩が挙げられる。また、スルホン酸誘導体としてはみどり化学社製PAI-101等が挙げられる。

10

【0022】

上記のような光酸発生剤(B)は、前記重合体(A)100重量部に対し1~40重量部の割合で配合することが好ましい。この理由は、光酸発生剤(B)の配合量が上記範囲よりも少なすぎる場合、現像残りが生じ易く、微細パターンの形成が難しくなる。一方、上記範囲よりも多すぎると、ハレーションによる未露光部の剥離が起こるので好ましくない。

20

【0023】

本発明のポジ型感光性樹脂組成物は、ガラスペーストや導電性ペーストとして用いる場合には、用途に応じた無機粉末(C)を配合してペースト化する。即ち、本発明のポジ型感光性樹脂組成物は、用途に応じて(C-1)ガラス粉末、(C-2)セラミック粉末、(C-3)黒色顔料及び(C-4)導電性粉末を配合することができる。

【0024】

例えば、本発明の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(C-1)としては、軟化点が300~600の低融点ガラス粉末が用いられ、酸化鉛、酸化ビスマス、又は酸化亜鉛を主成分とするものが好適に使用できる。また、低融点ガラス粉末としては、ガラス転移温度が300~580、熱膨張係数 $\alpha_{300}$ が $70 \sim 90 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ のものを好ましく、解像度の点からは平均粒径20 $\mu\text{m}$ 以下、好ましくは5 $\mu\text{m}$ 以下のものを好ましい。さらに、ガラス粉末の配合量は、前記重合体(A)100重量部当たり25~1,000重量部となる割合が適当である。

30

【0025】

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%、 $\text{B}_2\text{O}_3$ が0.5~22%、 $\text{SiO}_2$ が3~32%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ が0~12%、BaOが0~10%、ZnOが0~15%、 $\text{TiO}_2$ が0~2.5%、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 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。

【0026】

酸化ビスマス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、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ が35~88%、 $\text{B}_2\text{O}_3$ が5~30%、 $\text{SiO}_2$ が0~20%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 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。

40

【0027】

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%、 $\text{K}_2\text{O}$ が2~15%、 $\text{B}_2\text{O}_3$ が25~45%、 $\text{SiO}_2$ が1~7%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 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。

なお、上記ガラス成分の他に、リチウム、フッ素、リンを含んだガラスを使用することが

50

できる。

【0028】

セラミック粉末(C-2)としては、アルミナ、コージェライト、ジルコンのうちの1種又は2種以上を用いることができる。このセラミック粉末は、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以下のものを用いることが望ましい。また、このセラミック粉末は、前記ガラス粉末(C-1)100重量部に対し1~100重量部の割合で配合することができる。

【0029】

ペーストの色調を黒にする場合に用いられる黒色顔料(C-3)としては、耐熱性に優れる無機顔料を広く用いることができる。一般には、Cu、Fe、Cr、Mn、Co、Ni、Ruなどの酸化物、複合酸化物、ランタンボライト(LaB<sub>6</sub>)がこれにあたり、これらを単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。この黒色顔料(C-3)の平均粒径は、解像度の点から20 $\mu$ m以下のもの、好ましくは5 $\mu$ m以下のものを用いることが望ましい。

この黒色顔料の配合量は、前記ガラス粉末(C-1)100重量部に対し1~100重量部の割合で配合することが好ましい。

【0030】

本発明の組成物を導電性ペーストとして処方する場合に用いる導電性粉末(C-4)としては、比抵抗値が $1 \times 10^3 \cdot \text{cm}$ 以下の導電性粉末であれば幅広く用いることができる。具体的には、銀(Ag)、金(Au)、ニッケル(Ni)、銅(Cu)、アルミニウム(Al)、錫(Sn)、鉛(Pb)、亜鉛(Zn)、鉄(Fe)、白金(Pt)、イリジウム(Ir)、オスミウム(Os)、パラジウム(Pd)、ロジウム(Rh)、ルテニウム(Ru)、タングステン(W)、モリブデン(Mo)などの単体と合金の他、酸化錫(SnO<sub>2</sub>)、酸化インジウム(In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、ITO(Indium Tin Oxide)などを用いることができる。これらは単独で又は2種類以上の混合粉として用いることができる。

【0031】

上記導電性粉末(C-4)の形状は、球状、フレーク状、デンドライト状など種々のものを用いることができるが、光特性、分散性を考慮すると球状のものを用いることが望ましい。また、平均粒径としては、解像度の点から20 $\mu$ m以下のもの、好ましくは5 $\mu$ m以下のものを用いることが望ましい。また、導電性金属粉の酸化防止、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。

上記導電性粉末の配合量は、前記重合体(A)100重量部当たり500重量部以下となる割合が適当である。500重量部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ので好ましくない。

【0032】

また、本発明のポジ型感光性樹脂組成物には、光酸発生剤(B)の増感を目的として増感剤を配合することが好ましい。この増感剤としては、アントラセン誘導体、ナフタレン誘導体、フェナントレン誘導体、ピレン誘導体、ナフタセン誘導体、ペリレン誘導体、ペンタセン誘導体等の縮合多環芳香族誘導体、アクリジン誘導体、ベンゾチアゾール誘導体、カルコン誘導体やジベンザルアセトン等に代表される不飽和ケトン類、ベンジルやカンファ-キノン等に代表される1,2-ジケトン誘導体、ベンゾイン誘導体、フルオレン誘導体、ナフトキノン誘導体、アントラキノン誘導体、キサントン誘導体、チオキサントン誘導体、キサントン誘導体、チオキサントン誘導体、クマリン誘導体、ケトクマリン誘導体、シアニン誘導体、メロシアニン誘導体、オキシノール誘導体等のポリメチン色素、ローズベンガル誘導体、アクリジン誘導体、アジン誘導体、チアジン誘導体、オキサジン誘導体、インドリン誘導体、アズレン誘導体、アズレニウム誘導体、スクアリリウム誘導体、ポリフィリン誘導体、テトラフェニルポリフィリン誘導体、トリアリールメタン誘導体、テトラベンゾポリフィリン誘導体、テトラピラジノポリフィラジン誘導体、フタロシ

10

20

30

40

50

アニン誘導体、テトラアザポリフィラジン誘導体、テトラキノキサリロポリフィラジン誘導体、ナフトロシアン誘導体、サブフトロシアン誘導体、ピリリウム誘導体、チオピリリウム誘導体、テトラフィリン誘導体、アヌレン誘導体、スピロピラン誘導体、スピロオキサジン誘導体、チオスピロピラン誘導体、金属アレーン錯体、有機ルテニウム錯体等が挙げられるが、これらに限定されるものではなく、その他、紫外から近赤外域にかけての光に対して吸収を示す色素や増感剤が挙げられ、これらは必要に応じて任意の比率で2種類以上用いても構わない。

#### 【0033】

上記増感剤は、前記重合体(A)100重量部当たり0.01~5重量部の割合で配合することが好ましい。この理由は、該成分の配合量が上記範囲から逸脱すると、増感効果が得られ難くなるので好ましくない。

10

#### 【0034】

さらに、本発明のポジ型感光性樹脂組成物には、ペースト化を容易にし、塗布工程を可能にする目的で、希釈溶剤を配合することが好ましい。こうして造膜した塗膜は、乾燥処理により接触露光が可能となる。このような希釈溶剤の具体例としては、メチルエチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類；トルエン、キシレン、テトラメチルベンゼンなどの芳香族炭化水素類；セロソルブ、メチルセロソルブ、カルピトール、メチルカルピトール、ブチルカルピトール、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など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、カルピトールアセテート、ブチルカルピトールアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートなどの酢酸エステル類；エタノール、プロパノール、エチレングリコール、プロピレングリコールなどのアルコール類；オクタン、デカンなどの脂肪族炭化水素；石油エーテル、石油ナフサ、水添石油ナフサ、ソルベントナフサなどの石油系溶剤が挙げられ、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。

20

この有機溶剤は、塗布性の妨げにならない量で、塗布方法に応じた組成物の所望の粘度に調整できる割合で配合できる。

#### 【0035】

なお、本発明のポジ型感光性組成物には、その所望の特性を損なわない範囲内で、必要に応じて、シリコーン系、アクリル系等の消泡剤やレベリング剤、皮膜の密着性向上のためのシランカップリング剤、等の他の添加剤を配合することができる。さらにまた、必要に応じて、光散乱防止のために有機染料や有機顔料、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ができる。

30

#### 【0036】

以上説明したような成分組成で構成される本発明のポジ型感光性樹脂組成物は、予めフィルム状に成膜されている場合には基板上にそのままラミネートすればよいが、ペースト状組成物の場合、スクリーン印刷法やバーコーター、ブレードコーターなど適宜な塗布方法で基板、例えばPDPの前面基板となるガラス基板に塗布し、次いで、指触乾燥性を得るために熱風循環式乾燥炉等で例えば約60~120で5~40分程度乾燥させて希釈溶剤を蒸発させ、タックフリーの塗膜を得る。そのときの加熱乾燥温度は70以上とすることが望ましい。その後、選択的露光を行なった後、ポストバークを熱風循環式乾燥炉等で行ない、そして最後に現像、焼成を行なって所定の焼結体パターンを形成する。

40

#### 【0037】

露光工程としては、フォト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く、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。

#### 【0038】

露光後のポストバークは、前記重合体(A)の分解反応をさらに促進させることを目的と

50



し、このときの加熱温度は約70～150 で約5～60分、好ましくは約90～120  
で約5～30分加熱する。

【0039】

現像工程としては、スプレー法、浸漬法が用いられる。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アルカリ金属水溶液や、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が広く用いられるが、前記露光・ポストバーク工程の際に前記重合体(A)の分解反応で生じた組成物中のポリカルボン酸のカルボキシル基がケン化され、露光部が除去されれば良く、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。

10

【0040】

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450～600の加熱処理を行ない、所望の焼結体パターンを形成する。なお、この焼成に先立ち、約400～500で所定時間保持する有機物の除去工程を設定することが好ましい。

【0041】

【実施例】

以下に実施例を示して本発明について具体的に説明するが、本発明が下記実施例に制限されるものでないことはもとよりである。なお、「部」及び「%」とあるのは、特に断りがない限り全て重量基準である。

【0042】

樹脂合成例

温度計、攪拌機、滴下口・ト、及び還流冷却器を備えたフラスコに、初期仕込み成分として、シクロヘキサンジメタノール32.12部、ヘキサヒドロフタル酸無水物14.99部及び溶媒として石油系溶剤(エクソン化学(株)製、ソルベッソ#200)30.00部を入れ、140で4～6時間攪拌し、反応率97%以上となったところで反応を終え、ジカルボン酸化合物を得た。次に、110で攪拌しながらこのジカルボン酸化合物の溶液中にシクロヘキサンジメタノールジビニルエーテル22.89部を加え、110を保ちながら4～10時間付加反応を行ない、反応率95%以上となったところで反応を終え、冷却後取り出し、ポリヘミアセタールエステル溶液(ワニスA)を生成した。このポリヘミアセタールエステルは、重量平均分子量が約10,000であった。なお、樹脂の重量平均分子量は、(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-803、KF-802を3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。

20

30

【0043】

次に、比較例としてネガ型の感光性樹脂の合成例を示す。

比較合成例

温度計、攪拌機、滴下口・ト及び還流冷却器を備えたフラスコに、メチルメタクリレートとメタクリル酸を0.76:0.24のモル比で仕込み、溶媒としてジプロピレングリコールモノメチルエーテル、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で2～6時間攪拌し、樹脂溶液を得た。

40

この樹脂溶液を冷却し、重合禁止剤としてメチルヒドロキノン、触媒としてテトラブチルホスホニウムプロミドを用い、グリシジルメタクリレートを95～105で16時間の条件でカルボキシル基に対し0.12モル比で付加反応させ、冷却後取り出し、ワニスBを生成した。このワニスBは、重量平均分子量が約10,000、酸価が60mg KOH/g、二重結合当量が950であった。

【0044】

このようにして得られたワニスA及びBを用い、以下に示す組成比にて配合し、攪拌機にて攪拌後、3本ロールミルにて練肉しペースト化を行なった。

なお、この際に使用したガラス粉末としては、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%からなるガラスを粉碎し、熱膨張係数<sub>300</sub> = 70 × 10<sup>-7</sup> /

50

、ガラス転移点445、平均粒径2.5 $\mu\text{m}$ としたものを使用した。また、黒色顔料としては、平均粒径1 $\mu\text{m}$ のCu、Cr、Mn系の酸化物を使用した。

## 【0045】

## 実施例1

ワニスA	100部	
SP-152(旭電化工業社製の光酸発生剤)	5部	
フェノチアジン	0.5部	
ソルベッソ#200	20部	
ガラスフリット	600部	
ブラック#3900(アサヒ化成工業社製の耐熱黒顔料)	50部	10
シリコーン系消泡剤(信越化学工業社製、KS-66)	1部	

## 【0046】

## 実施例2

ワニスA	100部	
SP-152(旭電化工業社製の光酸発生剤)	5部	
フェノチアジン	0.5部	
ソルベッソ#200	10部	
ガラスフリット	20部	
銀粉末(平均粒径1 $\mu\text{m}$ )	400部	
シリコーン系消泡剤(信越化学工業社製、KS-66)	1部	20

## 【0047】

## 比較例1

ワニスB	100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	15部	
ジプロピオングリコールモノメチルエーテル	100部	
ガラスフリット	500部	
ブラック#3900(アサヒ化成工業社製の耐熱黒顔料)	50部	
シリコーン系消泡剤(信越化学工業社製、KS-66)	1部	30

## 【0048】

## 比較例2

ワニスB	100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	15部	
ジプロピオングリコールモノメチルエーテル	100部	
ガラスフリット	20部	
銀粉末(平均粒径1 $\mu\text{m}$ )	400部	
シリコーン系消泡剤(信越化学工業社製、KS-66)	1部	40

## 【0049】

こうして得られた実施例1、2及び比較例1、2の各ペースト組成物について、まず保存安定性を評価し、下記条件にて評価用基板を作製するに際し、ライン残存性、スペース現像性、アンダーカットの有無及び焼成後ライン形状を評価した。評価用基板の作製条件及び評価方法は以下のとおりである。

## 作製条件：

ガラス基板上に、上記ペースト組成物を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、形成した塗膜を熱風循環式乾燥炉を用いて80 $\times$ 20分の条件にて乾燥し、指触乾燥性の良好な塗膜とした。次に、ライン/スペース=50/50( $\mu\text{m}/\mu\text{m}$ )となるストライプパターンのマスクフィルムを用い、光源をメタルハライドランプと

し、塗膜上の積算光量が  $700 \text{ mJ/cm}^2$  となるように露光し、熱風循環式乾燥炉を用いて  $90 \times 10$  分の条件にて加熱した後、液温  $30$  の  $1 \text{ wt\% Na}_2\text{CO}_3$  水溶液を用いて現像を行ない、水洗した。そして、最後に空気中にて  $450 \times 30$  分、次いで  $530 \times 30$  分の条件で焼成し、評価用基板を作製した。

【0050】

評価方法：

(1) 保存安定性

上記ペースト組成物について、24時間後の粘度安定性を評価した。

： 安定

× : 増粘の傾向が見られた

10

【0051】

(2) ライン残存性

上記評価用基板を作製するに際して実施した現像後の塗膜について、ライン残存性を評価した。

： 良好

× : 溶解

【0052】

(3) スペース現像性

上記評価用基板を作製するに際して実施した現像後の塗膜について、スペース現像性を評価した。

： 良好

× : 現像残りが観察された

20

【0053】

(4) アンダーカットの有無

上記評価用基板を作製するに際して実施した現像後の塗膜について、アンダーカットの有無を評価した。

： アンダーカット無し

× :  $5 \mu\text{m}$  以上のアンダーカットが観察された

【0054】

(5) 焼成後ライン形状

上記評価用基板を作製するに際して実施した焼成後の皮膜について、クラックの有無を評価した。

： そり無し

× : そり発生

30

【0055】

得られた結果を表1に示す。

【表1】

評価項目	実施例		比較例	
	1	2	1	2
保存安定性	○	○	×	×
ライン残存性	○	○	○	○
スペース現像性	○	○	○	○
アンダーカット	○	○	×	×
焼成後ライン形状	○	○	○	×

10

なお、上記実施例では、ガラスペースト及び導電性ペーストについて説明したが、その他、プリント配線板や液晶パネル、PDPの製造に用いられるエッチングレジストとしても有用であることが確認された。即ち、本発明のポジ型感光性樹脂組成物は、紫外線を照射することで弱アルカリ水溶液でも容易に剥離除去が可能なるものであることが確認できた。

20

【0056】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明のポジ型感光性樹脂組成物によれば、皮膜形成成分としてカルボキシル基を主鎖の連結部に取り込んだ樹脂を用いているので、ガラスペーストの安定性に優れ、また主鎖切断タイプのポジ型樹脂と光酸発生剤を用いているので、優れた感度を示し、光酸発生剤の作用により速やかにカルボン酸が生起するので、高い解像性を示す。その結果、プラズマディスプレイパネル等の作製にあつては、高精細でかつ高い歩留りにて焼結体パターンを形成することが可能となる。

30

また、本発明のポジ型感光性樹脂組成物は、紫外線の照射により主鎖が切断して遊離のカルボキシル基を生成する樹脂を用いているので、そのレジスト膜は、炭酸ナトリウム等の弱アルカリからなる水溶液でも剥離、除去が可能となる。その結果、本発明のポジ型感光性樹脂組成物は、エッチング後の剥離、除去が容易なレジスト組成物として有効である。

【図面の簡単な説明】

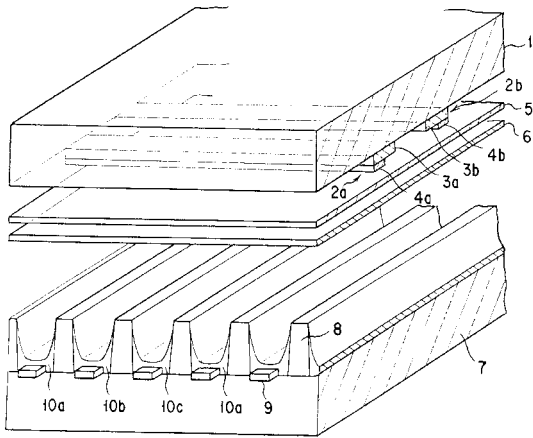
【図1】面放電方式のAC型PDPの部分分解斜視図である。

【符号の説明】

- 1 前面ガラス基板
- 2 a , 2 b 表示電極
- 3 a , 3 b 透明電極
- 4 a , 4 b バス電極
- 5 誘電体層
- 6 保護層
- 7 背面ガラス基板
- 8 リブ
- 9 アドレス電極
- 10 a , 10 b , 10 c 蛍光体膜

40

【 図 1 】



---

フロントページの続き

(72)発明者 石戸谷 昌洋  
神奈川県茅ヶ崎市南湖5 - 9 - 5 - 5 0 2

審査官 外川 敬之

(56)参考文献 特開平10 - 073923 (JP, A)  
国際公開第99 / 15935 (WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03F 7/039

G03F 7/004

H01L 21/027

CAplus(STN)

REGISTRY(STN)