

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5287397号
(P5287397)

(45) 発行日 平成25年9月11日(2013.9.11)

(24) 登録日 平成25年6月14日(2013.6.14)

(51) Int.Cl.

F I

G O 3 F 7/004 (2006.01)

G O 3 F 7/004 5 O 1

請求項の数 7 (全 26 頁)

(21) 出願番号	特願2009-66102 (P2009-66102)	(73) 特許権者	000004178
(22) 出願日	平成21年3月18日 (2009.3.18)		J S R株式会社
(65) 公開番号	特開2010-217683 (P2010-217683A)		東京都港区東新橋一丁目9番2号
(43) 公開日	平成22年9月30日 (2010.9.30)	(74) 代理人	110001070
審査請求日	平成23年9月13日 (2011.9.13)		特許業務法人 S S I N P A T
		(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	岡部 尚吾
			東京都中央区築地五丁目6番10号 J S R株式会社内
		審査官	倉持 俊輔

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アルミニウム含有感光性樹脂組成物およびパターン形成方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

無機粒子と感光性樹脂成分とからなる感光性樹脂組成物であって、

前記無機粒子が、(A)アルミニウム粉末、(B)ガラス粉末および(C)フレーク状シリカを含み、前記感光性樹脂成分が、(D)アルカリ可溶性樹脂、(E)多官能(メタ)アクリレートおよび(F)光重合開始剤を含み、

前記フレーク状シリカ(C)が、二酸化チタン、酸化亜鉛、酸化鉄、酸化コバルト、酸化クロム、酸化インジウム、酸化スズおよび酸化アンチモンから選択される少なくとも1種の金属酸化物を含む

ことを特徴とするアルミニウム含有感光性樹脂組成物。

10

【請求項 2】

前記フレーク状シリカ(C)が、50重量%平均粒子径(D50)が2.0~20.0 μm、かつ平均厚みが1.5 μm以下のフレーク状シリカであることを特徴とする請求項1に記載のアルミニウム含有感光性樹脂組成物。

【請求項 3】

前記フレーク状シリカ(C)が、前記無機粒子全体に対して0.5~40重量%の範囲で含まれることを特徴とする請求項1または2に記載のアルミニウム含有感光性樹脂組成物。

【請求項 4】

前記金属酸化物が、前記フレーク状シリカ(C)全体に対して、0.1~50重量%の

20

範囲で含まれることを特徴とする請求項 1 ~ 3 の何れかに記載のアルミニウム含有感光性樹脂組成物。

【請求項 5】

前記ガラス粉末 (B) の 50 重量 % 平均粒子径 (D50) が、0.2 ~ 4.0 μm であることを特徴とする請求項 1 ~ 4 の何れかに記載のアルミニウム含有感光性樹脂組成物。

【請求項 6】

前記ガラス粉末 (B) の軟化点が 350 ~ 700 であり、かつ前記ガラス粉末 (B) が前記無機粒子全体に対して 0.5 ~ 80 重量 % の範囲で含まれることを特徴とする請求項 1 ~ 5 の何れかに記載のアルミニウム含有感光性樹脂組成物。

【請求項 7】

(1) 請求項 1 ~ 6 の何れかに記載のアルミニウム含有感光性樹脂組成物からなる感光性樹脂層を基板上に形成する工程、

(2) 前記樹脂層を露光処理してパターンの潜像を形成する工程、

(3) 前記樹脂層を現像処理してパターンを形成する工程、および

(4) 前記パターンを焼成処理する工程

を含むことを特徴とするパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、アルミニウム含有感光性樹脂組成物およびパターン形成方法に関する。さらに詳しくは、本発明は、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の部材、電子部品の高度実装材料の部材および太陽電池の部材を製造する際に用いられるアルミニウム含有感光性樹脂組成物および該樹脂組成物を用いたパターン形成方法に関する。

【背景技術】

【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 は対向配置されたガラス基板、103 および 111 は隔壁であり、ガラス基板 101、ガラス基板 102、背面隔壁 103 および前面隔壁 111 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体であり、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 の表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 の表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からなる保護層である。

【0004】

また、カラー FPD 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）やブラックマトリックスなどを設けることがある。

【0005】

上述の構成を有する PDP や図 2 に示される FED に代表される FPD においては、パネルの大型化および高精細化が進んでおり、それに伴ってパターン加工技術の向上が要望されている。しかしながら、このようなパネルの大型化および高精細化に伴い、パターン精度の要求が非常に厳しくなり、従来の工法であるスクリーン印刷法では対応できないと

10

20

30

40

50

いう問題がある。

【 0 0 0 6 】

そこで、現在ではフォトリソグラフィ法によるパターン形成が主に用いられている。例えば電極を製造する場合には、前記フォトリソグラフィ法において、感光性銀ペーストを用いることにより、スクリーン印刷法では対応できなかった問題である大型および高精細なパターン形成が可能となっている（例えば、特許文献 1 参照）。

【 0 0 0 7 】

しかしながら、銀は貴金属であるため高価である。このため、感光性銀ペーストも高価な導電性ペーストになっている。また、感光性銀ペーストの欠陥として、高温多湿環境下でマイグレーションを起こし、銀表面において硫化が発生するという性質が挙げられる。

10

【 0 0 0 8 】

従って、現在では高価な銀に代わる無機粒子としてアルミニウムを用いることが検討されている。しかしながら、アルミニウムは銀よりも酸化されやすいため、焼成工程においてパターンの抵抗値が上昇してしまうという問題がある。

【 0 0 0 9 】

また、アルミニウムの化学耐性（耐酸性、耐アルカリ性）は充分ではないという問題もある。例えば、アルミニウムは、電極などの回路形成工程で使用される酸やアルカリに侵されやすい、すなわち耐薬品性が低い。このため、アルミニウムを用いて、酸やアルカリを使用した工程に耐えうるパターンを形成することは困難である。

20

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 1 0 】

【 特許文献 1 】 特開平 0 9 - 3 0 6 3 4 3 号公報

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 1 1 】

本発明は、上記のような従来技術に伴う問題を解決しようとするものである。すなわち、本発明は、抵抗値が低くかつ化学耐性（耐酸性、耐アルカリ性）に優れたパターンを形成可能な、安価なアルミニウム含有感光性樹脂組成物を提供することを目的とする。また、本発明は、前記アルミニウム含有感光性樹脂組成物を用いたパターン形成方法を提供することを目的とする。

30

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 1 2 】

本発明者らは上記課題を解決するため鋭意検討を行った。その結果、アルミニウム粉末とガラス粉末とともに、フレーク状シリカを用いることにより上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明およびその好ましい態様は、以下の [1] ~ [7] に関する。

【 0 0 1 3 】

[1] 無機粒子と感光性樹脂成分とからなる感光性樹脂組成物であって、前記無機粒子が、(A) アルミニウム粉末、(B) ガラス粉末および(C) フレーク状シリカを含み、前記感光性樹脂成分が、(D) アルカリ可溶性樹脂、(E) 多官能(メタ)アクリレートおよび(F) 光重合開始剤を含むことを特徴とするアルミニウム含有感光性樹脂組成物。

40

【 0 0 1 4 】

[2] 前記フレーク状シリカ(C) が、5 0 重量%平均粒子径(D 5 0) が 2 . 0 ~ 2 0 . 0 μm 、かつ平均厚みが 1 . 5 μm 以下のフレーク状シリカであることを特徴とする前記 [1] に記載のアルミニウム含有感光性樹脂組成物。

【 0 0 1 5 】

[3] 前記フレーク状シリカ(C) が、前記無機粒子全体に対して 0 . 5 ~ 4 0 重量%の範囲で含まれることを特徴とする前記 [1] または [2] に記載のアルミニウム含有感光性樹脂組成物。

50

【 0 0 1 6 】

〔 4 〕前記フレーク状シリカ（ C ）が、二酸化チタン、酸化亜鉛、酸化鉄、酸化コバルト、酸化クロム、酸化インジウム、酸化スズおよび酸化アンチモンから選択される少なくとも 1 種の金属酸化物を含むことを特徴とする前記〔 1 〕～〔 3 〕の何れかに記載のアルミニウム含有感光性樹脂組成物。

【 0 0 1 7 】

〔 5 〕前記ガラス粉末（ B ）の 5 0 重量％平均粒子径（ D 5 0 ）が、 0 . 2 ～ 4 . 0 μ mであることを特徴とする前記〔 1 〕～〔 4 〕の何れかに記載のアルミニウム含有感光性樹脂組成物。

【 0 0 1 8 】

〔 6 〕前記ガラス粉末（ B ）の軟化点が 3 5 0 ～ 7 0 0 であり、かつ前記ガラス粉末（ B ）が前記無機粒子全体に対して 0 . 5 ～ 8 0 重量％の範囲で含まれることを特徴とする前記〔 1 〕～〔 5 〕の何れかに記載のアルミニウム含有感光性樹脂組成物。

【 0 0 1 9 】

〔 7 〕（ 1 ）前記〔 1 〕～〔 6 〕の何れかに記載のアルミニウム含有感光性樹脂組成物からなる感光性樹脂層を基板上に形成する工程、（ 2 ）前記樹脂層を露光処理してパターンの潜像を形成する工程、（ 3 ）前記樹脂層を現像処理してパターンを形成する工程、および（ 4 ）前記パターンを焼成処理する工程を含むことを特徴とするパターン形成方法。

【 発明の効果 】

【 0 0 2 0 】

本発明によれば、抵抗値が低くかつ化学耐性（耐酸性、耐アルカリ性）に優れたパターンを形成可能な、安価なアルミニウム含有感光性樹脂組成物が提供される。また、本発明によれば、前記アルミニウム含有感光性樹脂組成物を用いたパターン形成方法が提供される。

【 0 0 2 1 】

本発明のアルミニウム含有感光性樹脂組成物は、上記特性を有するため、FPDなどのディスプレイパネルの部材、電子部品の高度実装材料の部材および太陽電池の部材などの形成材料、特に電極の形成材料として好適に使用することができる。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 2 2 】

【 図 1 】図 1 は、交流型の PDP の断面形状を示す模式図である。

【 図 2 】図 2 は、一般的な FED の断面形状を示す模式図である。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 2 3 】

以下、本発明のアルミニウム含有感光性樹脂組成物（以下、単に「感光性樹脂組成物」ともいう。）およびパターン形成方法について、詳細に説明する。なお、以下の説明では、前記感光性樹脂組成物を用いて形成される露光前の層を「感光性樹脂層」、該樹脂層を露光・現像して得られたパターンや焼成後のパターンを総称して単に「パターン」ともいう。

【 0 0 2 4 】

〔 感光性樹脂組成物 〕

本発明の感光性樹脂組成物は、無機粒子と感光性樹脂成分とからなる。前記無機粒子は、（ A ）アルミニウム粉末、（ B ）ガラス粉末および（ C ）フレーク状シリカを含み、前記感光性樹脂成分は、（ D ）アルカリ可溶性樹脂、（ E ）多官能（メタ）アクリレートおよび（ F ）光重合開始剤を含む。また、前記感光性樹脂成分は、前記各成分以外に、他の添加剤を含んでいてもよい。

【 0 0 2 5 】

- 無機粒子 -

無機粒子には、（ A ）アルミニウム粉末、（ B ）ガラス粉末および（ C ）フレーク状シリカが含まれる。また、無機粒子には、他の金属系粉末や無機系顔料などが含まれていて

10

20

30

40

50

もよい。

【0026】

《アルミニウム粉末(A)》

アルミニウム粉末(A)としては、アルミニウム粉末およびアルミニウム合金粉末から選択される少なくとも1種の金属粉末が挙げられる。また、前記金属粉末は、脂肪酸により包接されているもよい。このような金属粉末または脂肪酸により包接された金属粉末は、例えばFPDなどのディスプレイパネルを構成する電極を形成する場合に好適である。

【0027】

上記アルミニウム合金粉末としては、Al-Cu系合金粉末、Al-Mg系合金粉末、Al-Sn系合金粉末、Al-Cu-Si系合金粉末、Al-Si系合金粉末、Al-Si-Mg系合金粉末、Al-Mn系合金粉末、Al-Mg-Mn系合金粉末、Al-Zn-Mg系合金粉末、Al-Zn-Mg-Cu系合金粉末、Al-Si-Cu-Mg系合金粉末、Al-Cu-Ni-Mg系合金粉末、Al-Si-Cu-Ni-Mg系合金粉末などが挙げられる。

【0028】

上記脂肪酸としては、酪酸、吉草酸、カプロン酸、エナント酸、カプリル酸、ペラルゴン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、ペンタデシル酸、パルミチン酸、パルミトイル酸、マルガリン酸、ステアリン酸、オレイン酸、バクセン酸、リノール酸、リノレン酸、ノナデカン酸、アラキジン酸、アラキドン酸、ベヘン酸、リグノセレン酸、ネルボン酸、セロチン酸、モンタン酸、メリシン酸などが挙げられる。

【0029】

アルミニウム粉末(A)の50重量%平均粒子径(D50)は、1.0~20.0μmであることが好ましく、2.0~15.0μmであることがより好ましい。D50が前記範囲にあると、露光工程における露光光が感光性樹脂層の底部まで充分到達し、高精細なパターンを得ることができる。なお、本発明において、平均粒子径はレーザー回折法によって測定される値であり、他の粉末においても同様である。また、D50とは、粒度分布を有する粉末において、該粉末を粒子径の小さいものから累積して、累積量が全粉末量の50重量%になる粒子径をいう。

【0030】

また、アルミニウム粉末(A)の形状は特に限定されないが、球状、フレーク状または不定形であることが好ましく、球状またはフレーク状であることがより好ましい。

アルミニウム粉末(A)は1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0031】

本発明の感光性樹脂組成物において、アルミニウム粉末(A)は、上記無機粒子全体に対して、通常は10~99重量%、好ましくは15~95重量%、より好ましくは20~90重量%の範囲で含まれる。アルミニウム粉末(A)の含有量が前記範囲にあると、焼成工程においてアルミニウム粉末(A)の酸化を防止することができ、低抵抗かつ高精細なパターンを製造できる。

【0032】

《ガラス粉末(B)》

ガラス粉末(B)は、本発明の感光性樹脂組成物を用いて形成されるパターンの用途(例: FPDの部材、電子部品の高度実装材料の部材)に応じて、適宜選択することができる。

【0033】

ガラス粉末(B)の好適な具体例としては、

1. 酸化鉛、酸化ホウ素、酸化ケイ素の混合物(PbO-B₂O₃-SiO₂系)；
2. 酸化亜鉛、酸化ホウ素、酸化ケイ素の混合物(ZnO-B₂O₃-SiO₂系)；
3. 酸化鉛、酸化ホウ素、酸化ケイ素、酸化アルミニウムの混合物(PbO-B₂O₃-SiO₂-Al₂O₃系)；
4. 酸化鉛、酸化亜鉛、酸化ホウ素、酸化ケイ素の混合物

- ($\text{PbO} - \text{ZnO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ 系) ;
- 5 . 酸化ビスマス、酸化ホウ素、酸化ケイ素の混合物
($\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ 系) ;
- 6 . 酸化亜鉛、酸化リン、酸化ケイ素の混合物 ($\text{ZnO} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{SiO}_2$ 系) ;
- 7 . 酸化亜鉛、酸化ホウ素、酸化カリウムの混合物 ($\text{ZnO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{K}_2\text{O}$ 系) ;
- 8 . 酸化リン、酸化ホウ素、酸化アルミニウムの混合物
($\text{P}_2\text{O}_5 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ 系) ;
- 9 . 酸化亜鉛、酸化リン、酸化ケイ素、酸化アルミニウムの混合物
($\text{ZnO} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ 系) ;
- 10 . 酸化亜鉛、酸化リン、酸化チタンの混合物 ($\text{ZnO} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{TiO}_2$ 系) ; 10
- 11 . 酸化亜鉛、酸化ホウ素、酸化ケイ素、酸化カリウムの混合物
($\text{ZnO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{K}_2\text{O}$ 系) ;
- 12 . 酸化亜鉛、酸化ホウ素、酸化ケイ素、酸化カリウム、酸化カルシウムの混合物
($\text{ZnO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{K}_2\text{O} - \text{CaO}$ 系) ;
- 13 . 酸化亜鉛、酸化ホウ素、酸化ケイ素、酸化カリウム、酸化カルシウム、酸化アルミニウムの混合物 ($\text{ZnO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{K}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ 系) ;
- 14 . 酸化ホウ素、酸化ケイ素、酸化アルミニウムの混合物
($\text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ 系) ;
- 15 . 酸化ホウ素、酸化ケイ素、酸化ナトリウムの混合物
($\text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O}$ 系) ; 20
- 16 . 酸化ホウ素、酸化ケイ素の混合物 ($\text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ 系) ; などが挙げられる。
これらの中では、環境に配慮した無鉛ガラスが特に好ましい。

【0034】

ガラス粉末 (B) の平均粒子径は、形成しようとするパターンの形状を考慮して適宜選択されるが、50重量%平均粒子径 (D50) が $0.2 \sim 4.0 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $0.5 \sim 3.8 \mu\text{m}$ であることがより好ましい。また、10重量%平均粒子径 (D10) が $0.05 \sim 0.5 \mu\text{m}$ 、90重量%平均粒子径 (D90) が $10 \sim 20 \mu\text{m}$ であることが好ましい。ガラス粉末 (B) の平均粒子径が前記範囲にあると、露光工程における露光光が感光性樹脂層の底部まで充分到達し、高精細なパターンを得ることができる。

【0035】

ガラス粉末 (B) の軟化点は、 $350 \sim 700$ であることが好ましく、 $400 \sim 620$ であることがより好ましい。このような軟化点を有するガラス粉末は、例えばFPDなどのディスプレイパネルを構成する電極を形成する場合に好適である。なお、本発明において、ガラス粉末 (B) の軟化点は、DSC測定により、後述する実施例での測定条件下で測定される値である。

【0036】

ガラス粉末 (B) の軟化点が上記範囲を下回ると、パターンの焼成工程において、アルカリ可溶性樹脂 (D) 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することがある。このため、形成される焼成パターン中に有機物質の一部が残留し、結果としてパターンの抵抗値が上昇する傾向がある。一方、ガラス粉末 (B) の軟化点が上記範囲を上回ると、その軟化点以上の高温でパターンを焼成する必要があるために、ガラス基板などの支持体に歪みなどが発生しやすい。

【0037】

ガラス粉末 (B) は、従来公知の方法および装置を用いて、所定の組成および軟化点を有するように原料酸化物を混合・溶融・固化させた後、所定の平均粒子径となるように粉砕することにより得ることができる。また、ガラス粉末 (B) の形状は、不定形など特に限定されない。

【0038】

粉砕方法としては、媒体攪拌ミル、コロイドミル、湿式ボールミルなどの湿式粉砕方法 ; ジェットミル、乾式ボールミル、ロールクラッシャーなどの乾式粉砕方法などが挙げら

10

20

30

40

50

れ、複数の粉碎方法を組み合わせて用いてもよい。また、粉碎して得られる粉末の平均粒子径を調整するために分級処理を行ってもよい。分級処理としては、風力式分級機や篩い分け装置などを用いることができる。

【0039】

ガラス粉末(B)は1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

本発明の感光性樹脂組成物において、ガラス粉末(B)は、上記無機粒子全体に対して、通常は0.5~80重量%、好ましくは0.5~75重量%、より好ましくは1.0~70重量%の範囲で含まれる。

【0040】

《フレーク状シリカ(C)》

本発明では、フレーク状シリカ(C)(以下「シリカフレーク(C)」ともいう。)が用いられる。シリカフレーク(C)はアスペクト比が1ではない薄片状(例えば、りん片状)の形状を有し、これをアルミニウム粉末(A)とガラス粉末(B)とともに用いることで、抵抗値が低かつ化学耐性(耐酸性、耐アルカリ性)に優れたパターンを形成することができる。

【0041】

シリカフレーク(C)は、50重量%平均粒子径(D50)が2.0~20.0 μ m、かつ平均厚みが1.5 μ m以下であることが好ましく; D50が2.0~15.0 μ m、かつ平均厚みが1.0 μ m以下であることがより好ましい。なお、平均厚みの下限値は特に限定されないが、通常は0.01 μ m程度である。このようなシリカフレークを用いることで、高解像度のパターンが得られ、また低抵抗でかつ化学耐性(耐酸性、耐アルカリ性)を向上させることができる。

【0042】

シリカフレーク(C)は従来公知の方法により製造することができ、例えば以下の様にして製造することができる。原料として加水分解性シリコンアルコキシド(テトラメトキシシラン、テトラエトキシシランなど)を用意し、これをエタノール、イソプロピルアルコールなどの有機溶剤、酸性化合物および水などとともに室温~80℃で5分~48時間養生してゾル液を形成する。次に、このゾル液をコンベアー形式のプラスチックベルト上に厚みが均一となるように拡げる。ゾル液を拡げる方法としては、ディップ、フロー、スプレーなどの方法が使用できる。次に、プラスチックベルト上に拡げられたゾル液を、加熱炉を通過させることでゲル膜とし、さらに、このゲル膜を加熱・乾燥させると、該ゲル膜は水分を失って収縮・ひび割れする。このようにして、シリカフレークが形成される。

【0043】

シリカフレーク(C)は、シリカ(二酸化ケイ素)のみからなってもよく、シリカと他の成分との複合体であってもよい。前記複合体は、他の成分として、銀などの金属(アルミニウムを除く。); 二酸化チタン(TiO₂)、酸化亜鉛(ZnO)、酸化鉄(Fe₂O₃など)、酸化コバルト(CoOなど)、酸化クロム(Cr₂O₃)、酸化インジウム(In₂O₃)、酸化スズ(SnO₂など)および酸化アンチモン(Sb₂O₃など)から選択される少なくとも1種の金属酸化物を含んでいてもよい。

【0044】

例えば、二酸化チタン(TiO₂)は紫外線吸収性を有するため、本発明の感光性樹脂組成物の耐光性を向上させることができる。二酸化チタン(TiO₂)の形状としては特に制限はなく、不定形、球状、円柱状、紡錘状などが挙げられる。

【0045】

上記複合体としては、上記他の成分を担持したシリカフレーク、シリカガラスのマトリクス中に上記他の成分が分散されたシリカフレークなどが挙げられる。これらの中では、より低抵抗かつ耐アルカリ性に優れたパターンを形成できることから、上記他の成分を担持したシリカフレークが好ましく、上記金属酸化物を担持したシリカフレークがより好ましい。

【0046】

シリカフレーク(C)として、上記他の成分を担持したシリカフレークを用いることにより、パターンの化学耐性がより一層向上する。上記他の成分を担持したシリカフレークは、例えば特開平11-343222号公報に記載の方法により製造することができる。

【0047】

上記他の成分(例：上記金属および上記金属酸化物)は合計で、シリカフレーク(C)全体に対して、好ましくは0.1~50重量%、より好ましくは0.2~40重量%の範囲で含まれる。

【0048】

また、上記複合体として、上記金属または上記金属酸化物により被覆されたシリカフレークを挙げることもできる。なお、金属または金属酸化物の被膜の形成には、スパッタリング法または溶液析出法などの従来方法の方法を利用することができる。シリカフレークの表面の平滑さがそのまま反映されるので、この被膜が形成されることにより、シリカフレーク(C)の表面平滑性が低下することはない。

【0049】

シリカフレーク(C)は1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

本発明の感光性樹脂組成物において、シリカフレーク(C)は、上記無機粒子全体に対して、通常は0.5~40重量%、好ましくは0.5~35重量%、より好ましくは1.0~30重量%の範囲で含まれる。シリカフレーク(C)の含有量が前記範囲にあると、低抵抗でかつ化学耐性(耐酸性、耐アルカリ性)に優れたパターンを得ることができる。

【0050】

《他の無機粒子》

アルミニウム粉末(A)とともに、本発明の目的を損なわない範囲で、他の金属系粉末(例：Pt、Au、Ag、Cu、Sn、Ni、Fe、Zn、W、Mo、およびこれらの化合物)を用いてもよい。例えば、前記他の金属系粉末は、アルミニウム粉末(A)100重量部に対して、25重量部以下の量で用いることができる。

【0051】

また、本発明の感光性樹脂組成物には、無機系顔料からなる紫外線吸収剤を配合してもよい。紫外線吸収効果の高い無機系顔料を配合することによって、高アスペクト比、高精度、高解像度なパターンが得られる。

【0052】

無機系顔料としては、350~450nmの波長範囲で高UV吸収係数を有する無機系顔料が好ましく用いられる。無機系顔料の具体例としては、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化セリウムが挙げられる。

【0053】

本発明の感光性樹脂組成物において、無機系顔料は、ガラス粉末(B)100重量部に対して、好ましくは0.001~5重量部、より好ましくは0.01~1重量部の範囲で含まれる(但し、シリカフレーク(C)として無機系顔料に相当する他の成分を含む複合体を用いる場合には、前記無機系顔料の含有量には、無機系顔料に相当する他の成分を含めないものとする。)。無機系顔料の含有量が前記範囲を下回ると、無機系顔料を配合した効果が減少することがある。無機系顔料の含有量が前記範囲を上回ると、無機系顔料を配合した効果が大きく、感光性樹脂層の底部まで露光光が届かなくなり、パターンを形成できなくなることや成膜強度を保てないことがある。

【0054】

- 感光性樹脂成分 -

感光性樹脂成分には、(D)アルカリ可溶性樹脂、(E)多官能(メタ)アクリレートおよび(F)光重合開始剤が含まれる。また、感光性樹脂成分には、前記各成分以外に、他の添加剤が含まれていてもよい。

【0055】

《アルカリ可溶性樹脂(D)》

アルカリ可溶性樹脂(D)は、アルカリ可溶性を有すれば特に限定されない。なお、本

10

20

30

40

50

発明において「アルカリ可溶性」とは、目的とする現象処理が可能な程度に、アルカリ現象液に溶解する性質をいう。

アルカリ可溶性樹脂(D)としては、以下のアルカリ可溶性官能基含有モノマー(D1)と(メタ)アクリル酸誘導体(D2)との共重合体が好ましい。

【0056】

<アルカリ可溶性官能基含有モノマー(D1)>

アルカリ可溶性官能基含有モノマー(D1)としては、(メタ)アクリル酸、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)、2-メタクリロイロキシエチルフタル酸、2-アクリロイルオキシエチルヒドロゲンフタレート、2-アクリロイルオキシプロピルヒドロゲンフタレート、2-アクリロイルオキシプロピルヘキサヒドロヒドロゲンフタレート、2-アクリロイルオキシプロピルテトラヒドロヒドロゲンフタレート、-カルボキシ-ポリカプロラクトンモノ(メタ)アクリレートなどのカルボキシル基含有モノマー類；

(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、(-ヒドロキシメチル)アクリレート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；などのアルカリ可溶性官能基と不飽和結合とを有するモノマーなどが挙げられる。

【0057】

これらの中では、(メタ)アクリル酸、2-メタクリロイロキシエチルフタル酸、2-アクリロイルオキシエチルヒドロゲンフタレート、2-アクリロイルオキシプロピルヒドロゲンフタレート、2-アクリロイルオキシプロピルヘキサヒドロヒドロゲンフタレート、2-アクリロイルオキシプロピルテトラヒドロヒドロゲンフタレート、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチルが好ましい。また、アルカリ可溶性官能基含有モノマー(C1)は1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0058】

アルカリ可溶性官能基含有モノマー(D1)を共重合することにより、樹脂にアルカリ可溶性を付与することができる。アルカリ可溶性官能基含有モノマー(D1)由来の構成単位の含有量は、アルカリ可溶性樹脂(D)の全構成単位中、通常は5~90重量%、好ましくは10~80重量%、特に好ましくは15~70重量%である。

【0059】

<(メタ)アクリル酸誘導体(D2)>

(メタ)アクリル酸誘導体(D2)としては、アルカリ可溶性官能基含有モノマー(D1)と共重合可能な(メタ)アクリル酸誘導体であれば特に限定されないが、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、2-メトキシエチル(メタ)アクリレート、2-エトキシエチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、トリチル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、イソボロニル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニル(メタ)アクリレートなどの、上記モノマー(D1)以外の(メタ)アクリレート類などが挙げられる。(メタ)アクリル酸誘導体(D2)は1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0060】

また、本発明では、(メタ)アクリル酸誘導体(D2)の代わりに、あるいは(メタ)アクリル酸誘導体(D2)とともに、スチレン、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレートなどから得られるポリマーの一方の鎖末端に、(メタ)アクリロイル基、アリル基、ビニル基などの重合性不飽和基を有するマクロモノマーなどを用いてもよい。

【 0 0 6 1 】

< 重合開始剤 >

上記共重合の際、重合開始剤を使用することが好ましい。重合開始剤としては、ビニル単量体の重合に用いられるラジカル重合開始剤を使用できる。ラジカル重合開始剤としては、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、1, 1'-アゾビス(1-シクロヘキサンカルボニトリル)、ジメチル-2, 2'-アゾビスイソブチレート、4, 4'-アゾビス(4-シアノバレリック酸)などのアゾ化合物; t-ブチルパーオキシビバレート、t-ブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエート、クミルパーオキシ2-エチルヘキサノエートなどのパーオキシエステル類などの有機過酸化物などが挙げられる。これらのラジカル重合開始剤は1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

10

上記ラジカル重合開始剤の使用量は、上記共重合に使用する全モノマー(マクロモノマーを含む。)100重量部に対して、0.1~10重量部程度である。

【 0 0 6 2 】

< 連鎖移動剤 >

上記共重合の際、連鎖移動剤を使用してもよい。連鎖移動剤としては、-メチレンスチレンダイマー、t-ドデシルメルカプタン、ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトプロピオン酸)、ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトブチレート)、1, 4-ビス(3-メルカプトブチルオキシ)ブタンなどが挙げられる。これらの連鎖移動剤は1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

20

【 0 0 6 3 】

本発明において、アルカリ可溶性樹脂(D)はSH基を有することが好ましい(以下、当該樹脂を「SH基含有樹脂」ともいう。)。光照射により、前記SH基含有樹脂は多官能(メタ)アクリレート(E)とエン-チオール反応して、樹脂自体がさらに重合する。このため、SH基含有樹脂はSH基を有しない樹脂に比べて高感度である。さらに、この重合により樹脂の分子量が大きくなるため、現像後のパターン形状が良好となる。

【 0 0 6 4 】

上記SH基含有樹脂は、連鎖移動剤として1分子中に少なくとも2つのSH基を有する化合物(例:ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトプロピオン酸)、ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトブチレート)、1, 4-ビス(3-メルカプトブチルオキシ)ブタン)を用いることにより合成することができる。

30

上記連鎖移動剤の使用量は、上記共重合に使用する全モノマー(マクロモノマーを含む。)100重量部に対して、通常は0.1~10重量部程度である。

【 0 0 6 5 】

< アルカリ可溶性樹脂(D)の物性 >

アルカリ可溶性樹脂(D)の重量平均分子量(以下「Mw」ともいう。)は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により測定したポリスチレン換算値で、好ましくは5000~100000、より好ましくは10000~80000である。Mwは、上記モノマーの共重合割合、連鎖移動剤、重合温度などの条件を適宜選択することにより制御することができる。Mwが前記範囲を下回ると、現像後の膜荒れが発生しやすくなり、また、Mwが前記範囲を上回ると、未露光部分の現像液に対する溶解性が低下し、解像度が低下する場合がある。また、アルカリ可溶性樹脂(D)の重量平均分子量(Mw)/数平均分子量(Mn)(以下「Mw/Mn」ともいう。)は、好ましくは1.1~4.0、より好ましくは1.3~3.0である。

40

【 0 0 6 6 】

アルカリ可溶性樹脂(D)のガラス転移温度(Tg)は、好ましくは0~120、より好ましくは10~100である。ガラス転移温度が前記範囲を下回ると、塗膜にタックを生じやすく、ハンドリングがしにくい傾向にある。また、ガラス転移温度が前記範囲を上回ると、感光性樹脂層とガラス基板などの支持体との密着性が悪くなる傾向にある。なお、ガラス転移温度は、アルカリ可溶性官能基含有モノマー(D1)および(メタ)ア

50

クリル酸誘導体 (D2) の共重合割合を変更することによって適宜調節することができる。

【0067】

アルカリ可溶性樹脂 (D) の酸価は、好ましくは 20 ~ 200 mg KOH / g、より好ましくは 30 ~ 160 mg KOH / g である。酸価が前記範囲を下回ると未露光部分をアルカリ現像液で除去しにくく、高精細なパターン形成が困難となる傾向にある。また、酸価が前記範囲を上回ると露光光によって硬化した露光部分もアルカリ現像液に浸食されやすくなり、高精細なパターン形成が困難となる傾向にある。

【0068】

アルカリ可溶性樹脂 (D) は 1 種単独で用いてもよく、2 種以上を併用してもよい。

本発明の感光性樹脂組成物において、アルカリ可溶性樹脂 (D) は、上記感光性樹脂成分全体に対して、好ましくは 15 ~ 85 重量%、より好ましくは 20 ~ 80 重量% の範囲で含まれる。アルカリ可溶性樹脂 (D) の含有量が前記範囲にあると、無機粒子の分散性、およびパターンの現像性の観点から好ましい。

【0069】

《多官能 (メタ) アクリレート (E)》

多官能 (メタ) アクリレート (E) としては、アリル化シクロヘキシルジ (メタ) アクリレート、2, 5 - ヘキサンジ (メタ) アクリレート、1, 4 - ブタンジオールジ (メタ) アクリレート、1, 3 - ブチレングリコールジ (メタ) アクリレート、エチレングリコールジ (メタ) アクリレート、ジエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、トリエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、ポリエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、グリセロールジ (メタ) アクリレート、メトキシ化シクロヘキシルジ (メタ) アクリレート、ネオペンチルグリコールジ (メタ) アクリレート、プロピレングリコールジ (メタ) アクリレート、ポリプロピレングリコールジ (メタ) アクリレート、トリグリセロールジ (メタ) アクリレートなどのジ (メタ) タクリレート類；

ペンタエリスリトールトリ (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパン (プロピレンオキサイド変性) トリ (メタ) 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性) トリ (メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ (メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールモノヒドロキシペンタ (メタ) アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ (メタ) アクリレート、ベンジルメルカプタントリ (メタ) アクリレートなどの 3 官能以上の (メタ) アクリレート類；

上記化合物が有する芳香環に結合した水素原子のうち、1 ~ 5 個を塩素原子または臭素原子に置換したモノマーなどが挙げられる。これらの多官能 (メタ) アクリレート (E) は 1 種単独で用いてもよく、2 種以上を併用してもよい。

【0070】

本発明の感光性樹脂組成物において、多官能 (メタ) アクリレート (E) は、露光光に対する感度の点から、上記感光性樹脂成分全体に対して、好ましくは 5 重量% 以上、より好ましくは 6 ~ 60 重量% の範囲で含まれる。多官能 (メタ) アクリレート (E) の含有量が前記範囲を上回ると、焼成パターンの形状が劣化することがある。

【0071】

また、本発明の目的を損なわない範囲で、多官能 (メタ) アクリレート (E) とともに、スチレン、o - メチルスチレン、m - メチルスチレン、p - メチルスチレン、塩素化スチレン、臭素化スチレン、- メチルスチレン、塩素化 - メチルスチレン、臭素化 - メチルスチレン、クロロメチルスチレン、ヒドロキシメチルスチレン、カルボシキメチルスチレン、ビニルナフタレン、ビニルアントラセン、ビニルカルバゾール、- メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、1 - ビニル - 2 - ピロリドンなどを用いてもよい。

【0072】

《光重合開始剤 (F)》

光重合開始剤 (F) としては、ベンゾフェノン、o - ベンゾイル安息香酸メチル、4, 4 - ビス (ジメチルアミン) ベンゾフェノン、4, 4 - ビス (ジエチルアミノ) ベンゾフ

10

20

30

40

50

エノン、4,4-ジクロロベンゾフェノン、4-ベンゾイル-4-メチルジフェニルケトン、ジベンジルケトン、フルオレノン、2,2-ジエトキシアセトフェノン、2,2-ジメトキシ-2-フェニル-2-フェニルアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、p-t-ブチルジクロロアセトフェノン、4-アジドベンザルアセトフェノン、チオキサントン、2-メチルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、4-イソプロピルチオキサントン、1-クロロ-4-プロピルチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインブチルエーテル、アントラキノン、2-t-ブチルアントラキノン、2-アミルアントラキノン、-クロルアントラキノン、アントロン、ベンズアントロン、メチレンアントロン、ジベンゾスベロン、2,6-ビス(p-アジドベンジリデン)シクロヘキサノン、2,6-ビス(p-アジドベンジリデン)-4-メチルシクロヘキサノン、ミヒラーケトン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノ-1-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)ブタノン-1,2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、2,2'-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン、カンファークノン、2-フェニル-1,2-ブタジオン-2-(o-メトキシカルボニル)オキシム、1-フェニル-プロパンジオン-2-(o-エトキシカルボニル)オキシム、1,3-ジフェニル-プロパントリオン-2-(o-エトキシカルボニル)オキシム、1-フェニル-3-エトキシ-プロパントリオン-2-(o-ベンゾイル)オキシムなどのカルボニル化合物；

ビス(2,6-ジメトキシベンゾイル)-2,4,4-トリメチル-ペンチルフォスフィンオキシサイド、2,4,6-トリメチルベンゾイル-ジフェニルフォスフィンオキシサイド、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-フェニルフォスフィンオキシサイドなどのアシルフォスフィンオキシサイド系化合物；

ベンジルジメチルケタノール、ベンジルメトキシエチルアセタール、ナフタレンスルホニルクロライド、キノリンスルホニルクロライド、N-フェニルチオアクリドン、4,4-アゾビスイソブチロニトリル、ジフェニルジスルフィド、ベンズチアゾールジスルフィド、トリフェニルホスフィン、四臭素化炭素、トリプロモフェニルスルホン、過酸化ベンゾイン、および、エオシンやメチレンブルーなどの光還元性の色素とアスコルビン酸やトリエタノールアミンなどの還元剤との組み合わせが挙げられる。

【0073】

光重合開始剤(F)は1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

また、光重合開始剤(F)とともに、感光性樹脂層の露光感度を向上させるために、増感剤を用いてよい。前記増感剤としては、2-メチルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、4-イソプロピルチオキサントン、1-クロロ-4-プロピルチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、2,3-ビス(4-ジエチルアミノベンザル)シクロペンタノン、2,6-ビス(4-ジメチルアミノベンザル)シクロヘキサノン、2,6-ビス(4-ジメチルアミノベンザル)-4-メチルシクロヘキサノン、ミヒラーケトン、4,4-ビス(ジエチルアミノ)-ベンゾフェノン、4,4-ビス(ジメチルアミノ)カルコン、4,4-ビス(ジエチルアミノ)カルコン、p-ジメチルアミノシンナミリデンインダノン、p-ジメチルアミノベンジリデンインダノン、2-(p-ジメチルアミノフェニルビニレン)-イソナフトチアゾール、1,3-ビス(4-ジメチルアミノベンザル)アセトン、1,3-カルボニル-ビス(4-ジエチルアミノベンザル)アセトン、3,3-カルボニル-ビス(7-ジエチルアミノクマリン)、N-フェニル-N-エチルエタノールアミン、N-フェニルエタノールアミン、N-トリルジエタノールアミン、N-フェニルエタノールアミン、ジメチルアミノ安息香酸イソアミル、ジエチルアミノ安息香酸イソアミル、3-フェニル-5-ベンゾイルチオテトラゾール、1-フェニル-5-エトキシカルボニルチオテトラゾールなどが挙げられる。なお、前記増感剤の中には光重合開始剤としても作用するものがある。

【0074】

上記増感剤は1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

本発明の感光性樹脂組成物において、光重合開始剤(F)(増感剤も用いる場合は、光重合開始剤(F)および増感剤の合計)は、多官能(メタ)アクリレート(E)100重量部に対して、好ましくは1~200重量部、より好ましくは2~100重量部の範囲で含まれる。光重合開始剤(F)の含有量が前記範囲を上回ると、焼成パターンの形状が劣化することがある。

【0075】

《他の添加剤》

本発明の感光性樹脂組成物は、感光性樹脂成分として、上記各成分以外に、有機系染料からなる紫外線吸収剤、重合禁止剤、酸化防止剤、有機溶剤、密着助剤、溶解促進剤、増感助剤、分散剤、増粘剤、可塑剤、レベリング剤および沈殿防止剤などの他の添加剤を含有してもよい。

10

【0076】

<紫外線吸収剤>

本発明の感光性樹脂組成物には、有機系染料からなる紫外線吸収剤を配合してもよい。紫外線吸収効果の高い有機系染料を配合することによって、高アスペクト比、高精細、高解像度なパターンが得られる。

【0077】

有機系染料としては、350~450nmの波長範囲で高UV吸収係数を有する有機系染料が好ましく用いられる。有機系染料の具体例としては、クルクミン系染料(例:1,7-ビス(4-ヒドロキシフェノール)-1,6-ヘプタジエン-3,5-ジオン)、アゾ系染料、アミノケトン系染料、キサンテン系染料、キノリン系染料、アントラキノン系染料、ベンゾフェノン系染料、ジフェニルシアノアクリレート系染料、トリアジン系染料、p-アミノ安息香酸系染料が挙げられる。

20

【0078】

本発明の感光性樹脂組成物において、有機系染料は、ガラス粉末(B)100重量部に対して、好ましくは0.001~5重量部、より好ましくは0.01~1重量部の範囲で含まれる。有機系染料の含有量が前記範囲を下回ると、有機系染料を配合した効果が減少することがある。有機系染料の含有量が前記範囲を上回ると、有機系染料を配合した効果が大きく、感光性樹脂層の底部まで露光光が届かなくなり、パターンを形成できなくなることや成膜強度を保てないことがある。

30

【0079】

<有機溶剤>

本発明の感光性樹脂組成物には、その粘度を調整するために、有機溶剤を配合してもよい。有機溶剤としては、ターピネオール、ジヒドロターピネオール、ジヒドロターピネニルアセテート、リモネン、カルベオール、カルビニルアセテート、シトロネロール、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、メトキシプロピルアセテート、メチルエチルケトン、ジオキサン、アセトン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、イソブチルアルコール、イソプロピルアルコール、テトラヒドロフラン、ジメチルスルフォキシド、 γ -ブチロラクトン、プロモベンゼン、クロロベンゼン、ジプロモベンゼン、ジクロロベンゼン、プロモ安息香酸、クロロ安息香酸などが挙げられる。有機溶剤は1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。有機溶剤は、感光性樹脂組成物全体に対して、好ましくは1~60重量%、より好ましくは1~50重量%の範囲で含まれる。

40

【0080】

<重合禁止剤>

本発明の感光性樹脂組成物には、保存時の熱安定性を向上させるために、重合禁止剤を配合してもよい。重合禁止剤としては、ヒドロキノン、ヒドロキノンのモノエステル化物

50

、N - ニトロソジフェニルアミン、フェノチアジン、p - t - ブチルカテコール、N - フェニルナフチルアミン、2 , 6 - ジ - t - ブチル - p - メチルフェノール、クロラニール、ピロガロールなどが挙げられる。重合禁止剤は、感光性樹脂組成物全体に対して、好ましくは0 . 0 0 1 ~ 2 0 重量%の範囲で含まれる。

【0081】

< 酸化防止剤 >

本発明の感光性樹脂組成物には、保存時におけるアルカリ可溶性樹脂(D)の酸化を防ぐために、酸化防止剤を配合してもよい。酸化防止剤としては、2 , 6 - ジ - t - ブチル - p - クレゾール、ブチル化ヒドロキシアニソール、2 , 6 - ジ - t - 4 - エチルフェノール、2 , 2 - メチレン - ビス - (4 - メチル - 6 - t - ブチルフェノール)、2 , 2 - メチレン - ビス - (4 - エチル - 6 - t - ブチルフェノール)、4 , 4 - ビス - (3 - メチル - 6 - t - ブチルフェノール)、1 , 1 , 3 - トリス - (2 - メチル - 6 - t - ブチルフェノール)、1 , 1 , 3 - トリス - (2 - メチル - 4 - ヒドロキシ - t - ブチルフェニル)ブタン、ビス[3 , 3 - ビス - (4 - ヒドロキシ - 3 - t - ブチルフェニル)ブチリックアシッド]グリコールエステル、ジラウリルチオジプロピオナート、トリフェニルホスファイトなどが挙げられる。酸化防止剤は、感光性樹脂組成物全体に対して、好ましくは0 . 0 0 1 ~ 2 0 重量%の範囲で含まれる。

【0082】

< 密着助剤 >

本発明の感光性樹脂組成物には、感光性樹脂層とガラス基板などの支持体との密着性を向上させるために、密着助剤を配合してもよい。密着助剤としては、シラン化合物が好適に用いられる。

【0083】

シラン化合物としては、n - プロピルジメチルメトキシシラン、n - ブチルジメチルメトキシシラン、n - デシルジメチルメトキシシラン、n - ヘキサデシルジメチルメトキシシラン、n - イコサンジメチルメトキシシラン、n - プロピルジエチルメトキシシラン、n - ブチルジエチルメトキシシラン、n - デシルジエチルメトキシシラン、n - ヘキサデシルジエチルメトキシシラン、n - イコサンジエチルメトキシシラン、n - ブチルジプロピルメトキシシラン、n - デシルジプロピルメトキシシラン、n - ヘキサデシルジプロピルメトキシシラン、n - イコサンジプロピルメトキシシラン、n - プロピルジメチルエトキシシラン、n - ブチルジメチルエトキシシラン、n - デシルジメチルエトキシシラン、n - ヘキサデシルジメチルエトキシシラン、n - イコサンジメチルエトキシシラン、n - プロピルジエチルエトキシシラン、n - ブチルジエチルエトキシシラン、n - デシルジエチルエトキシシラン、n - ヘキサデシルジエチルエトキシシラン、n - イコサンジエチルエトキシシラン、n - ブチルジプロピルエトキシシラン、n - デシルジプロピルエトキシシラン、n - ヘキサデシルジプロピルエトキシシラン、n - イコサンジプロピルエトキシシラン、n - プロピルジメチルプロポキシシラン、n - ブチルジメチルプロポキシシラン、n - デシルジメチルプロポキシシラン、n - ヘキサデシルジメチルプロポキシシラン、n - イコサンジメチルプロポキシシラン、n - プロピルジエチルプロポキシシラン、n - ブチルジエチルプロポキシシラン、n - デシルジエチルプロポキシシラン、n - ヘキサデシルジエチルプロポキシシラン、n - イコサンジエチルプロポキシシラン、n - ブチルジプロピルプロポキシシラン、n - デシルジプロピルプロポキシシラン、n - ヘキサデシルジプロピルプロポキシシラン、n - イコサンジプロピルプロポキシシラン、n - プロピルメチルジメトキシシラン、n - ブチルメチルジメトキシシラン、n - デシルメチルジメトキシシラン、n - ヘキサデシルメチルジメトキシシラン、n - イコサンメチルジメトキシシラン、n - プロピルエチルジメトキシシラン、n - ブチルエチルジメトキシシラン、n - デシルエチルジメトキシシラン、n - ヘキサデシルエチルジメトキシシラン、n - イコサンエチルジメトキシシラン、n - ブチルプロピルジメトキシシラン、n - デシルプロピルジメトキシシラン、n - ヘキサデシルプロピルジメトキシシラン、n - イコサンプロピルジメトキシシラン、n - プロピルメチルジエトキシシラン、n - ブチルメチルジエトキ

シシラン、n - デシルメチルジエトキシシラン、n - ヘキサデシルメチルジエトキシシラン、n - イコサンメチルジエトキシシラン、n - プロピルエチルジエトキシシラン、n - ブチルエチルジエトキシシラン、n - デシルエチルジエトキシシラン、n - ヘキサデシルエチルジエトキシシラン、n - イコサンエチルジエトキシシラン、n - ブチルプロピルジエトキシシラン、n - デシルプロピルジエトキシシラン、n - ヘキサデシルプロピルジエトキシシラン、n - イコサンプロピルジエトキシシラン、n - プロピルメチルジプロボキシシラン、n - ブチルメチルジプロボキシシラン、n - デシルメチルジプロボキシシラン、n - ヘキサデシルメチルジプロボキシシラン、n - イコサンメチルジプロボキシシラン、n - プロピルエチルジプロボキシシラン、n - ブチルエチルジプロボキシシラン、n - デシルエチルジプロボキシシラン、n - ヘキサデシルエチルジプロボキシシラン、n - イコサンエチルジプロボキシシラン、n - ブチルプロピルジプロボキシシラン、n - デシルプロピルジプロボキシシラン、n - ヘキサデシルプロピルジプロボキシシラン、n - イコサンプロピルジプロボキシシラン、n - プロピルトリメトキシシラン、n - ブチルトリメトキシシラン、n - デシルトリメトキシシラン、n - ヘキサデシルトリメトキシシラン、n - イコサントリメトキシシラン、n - プロピルトリエトキシシラン、n - ブチルトリエトキシシラン、n - デシルトリエトキシシラン、n - ヘキサデシルトリエトキシシラン、n - イコサントリエトキシシラン、n - プロピルトリプロボキシシラン、n - ブチルトリプロボキシシラン、n - デシルトリプロボキシシラン、n - ヘキサデシルトリプロボキシシラン、n - イコサントリプロボキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、N - (2 - アミノエチル) 3 - アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N - (2 - アミノエチル) 3 - アミノプロピルトリメトキシシラン、3 - アミノプロピルトリメトキシシラン、3 - アミノプロピルトリエトキシシラン、3 - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3 - グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、2 - (3 , 4 - エポキシクロヘキシル) エチルトリメトキシシラン、3 - メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3 - メルカプトプロピルトリメトキシシラン、N - (1 , 3 - ジメチルブチリデン) - 3 - (トリエトキシシリル) - 1 - プロパンアミン、N , N' - ビス - [3 - (トリメトキシシリル) プロピル] エチレンジアミンなどが挙げられる。これらのシラン化合物は 1 種単独で用いてもよく、2 種以上を併用してもよい。

【 0 0 8 4 】

本発明の感光性樹脂組成物において、密着助剤は、アルカリ可溶性樹脂 (D) 1 0 0 重量部に対して、好ましくは 0 . 0 5 ~ 1 5 重量部、より好ましくは 0 . 1 ~ 1 0 重量部の範囲で含まれる。

【 0 0 8 5 】

< 溶解促進剤 >

本発明の感光性樹脂組成物には、後述する現像液への十分な溶解性を発現させる目的で、溶解促進剤を配合してもよい。溶解促進剤としては、界面活性剤が好ましく用いられる。このような界面活性剤としては、フッ素系界面活性剤、シリコーン系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤、脂肪酸などが挙げられる。

【 0 0 8 6 】

上記フッ素系界面活性剤の市販品としては、BM CHIMIE 社製「BM - 1 0 0 0」、「BM - 1 1 0 0」；大日本インキ化学工業 (株) 社製「メガファック F 1 4 2 D」、「同 F 1 7 2」、「同 F 1 7 3」、「同 F 1 8 3」；住友スリーエム (株) 社製「フロラード FC - 1 3 5」、「同 FC - 1 7 0 C」、「同 FC - 4 3 0」、「同 FC - 4 3 1」；旭硝子 (株) 社製「サーフロン S - 1 1 2」、「同 S - 1 1 3」、「同 S - 1 3 1」、「同 S - 1 4 1」、「同 S - 1 4 5」、「同 S - 3 8 2」、「同 SC - 1 0 1」、「同 SC - 1 0 2」、「同 SC - 1 0 3」、「同 SC - 1 0 4」、「同 SC - 1 0 5」、「同 SC - 1 0 6」などが挙げられる。

【 0 0 8 7 】

上記シリコーン系界面活性剤の市販品としては、東レ・ダウコーニング・シリコーン (株) 社製「SH - 2 8 P A」、「SH - 1 9 0」、「SH - 1 9 3」、「SZ - 6 0 3 2

」、「SF-8428」、「DC-57」、「DC-190」；信越化学工業（株）社製「KP341」；新秋田化成（株）社製「エフトップEF301」、「同EF303」、「同EF352」などが挙げられる。

【0088】

上記ノニオン系界面活性剤としては、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテルなどのポリオキシエチレンアルキルエーテル類；ポリオキシエチレンジスチレン化フェニルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルなどのポリオキシエチレンアリールエーテル類；ポリオキシエチレンジラウレート、ポリオキシエチレンジステアレートなどのポリオキシエチレンジアルキルエステル類などが挙げられる。

10

【0089】

上記ノニオン系界面活性剤の市販品としては、花王（株）社製「エマルゲンA-60」、「A-90」、「A-550」、「B-66」、「PP-99」；共栄社化学（株）社製「（メタ）アクリル酸系共重合体ポリフローNo.57」、「同No.90」、「フローレンAC-326HF」、「フローレンAC-903HF」、「フローレンAC-1180HF」などが挙げられる。

【0090】

上記脂肪酸としては、酪酸、吉草酸、カプロン酸、エナント酸、カプリル酸、ペラルゴン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、ペンタデシル酸、パルミチン酸、パルミトイル酸、マルガリン酸、ステアリン酸、オレイン酸、パクセン酸、リノール酸、リノレン酸、ノナデカン酸、アラキジン酸、アラキドン酸、ベヘン酸、リグノセレン酸、ネルボン酸、セロチン酸、モンタン酸、メリシン酸などが挙げられる。

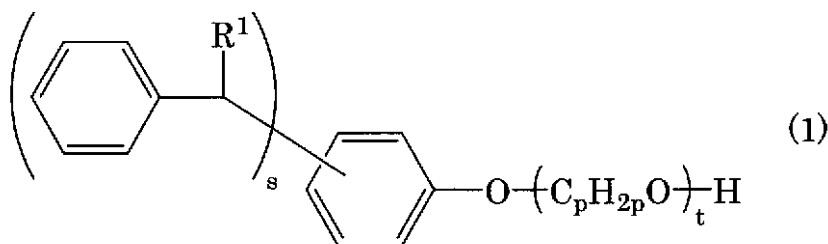
20

【0091】

上記界面活性剤の中では、現像時に未露光部分の感光性樹脂層の除去が容易であることから、ノニオン系界面活性剤が好ましく、ポリオキシエチレンアリールエーテル類がより好ましく、特に下記式（1）で表される化合物が好ましい。

【0092】

【化1】



30

上記式（1）中、R¹は炭素数1～5のアルキル基、好ましくはメチル基であり、pは1～5の整数であり、sは1～5の整数、好ましくは2であり、tは1～100の整数、好ましくは10～20の整数である。

40

【0093】

本発明の感光性樹脂組成物において、溶解促進剤は、アルカリ可溶性樹脂（D）100重量部に対して、好ましくは0.001～20重量部、より好ましくは0.01～15重量部、特に好ましくは0.1～10重量部の範囲で含まれる。溶解促進剤の含有量が前記範囲にあると、現像液への溶解性に優れた樹脂組成物が得られる。

【0094】

- 感光性樹脂組成物の調製 -

本発明の感光性樹脂組成物は、95～10重量%の無機粒子と5～90重量%の感光性樹脂成分とからなることが好ましく、70～10重量%の無機粒子と30～90重量%の感光性樹脂成分とからなることが好ましい。

50

【 0 0 9 5 】

本発明の感光性樹脂組成物は、上記無機粒子と上記感光性樹脂成分とを、所定の組成比となるように調合した後、3本ロールや混練機で均質に混合分散して調製される。

本発明の感光性樹脂組成物は、ペースト状、固体状、液体状など何れの形状の組成物でも構わないが、成形性などの観点から、ペースト状組成物であることが好ましい。例えば、上記のようにして調製される感光性樹脂組成物の粘度は、 $100 \sim 500000 \text{ cps}$ （センチ・ポイズ）であることが好ましい。なお、粘度は、無機粒子、増粘剤、有機溶剤、可塑剤および沈殿防止剤などの配合量によって適宜調整することができる。

【 0 0 9 6 】

〔パターン形成方法〕

本発明のパターン形成方法は、(1)上記感光性樹脂組成物からなる感光性樹脂層を基板上に形成する工程（感光性樹脂層形成工程）、(2)前記樹脂層を露光処理してパターンの潜像を形成する工程（露光工程）、(3)前記樹脂層を現像処理してパターンを形成する工程（現像工程）、および(4)前記パターンを焼成処理する工程（焼成工程）を含むことを特徴とする。

【 0 0 9 7 】

(1) 感光性樹脂層形成工程

この工程では、上記感光性樹脂組成物からなる感光性樹脂層を基板上に形成する。感光性樹脂層の形成方法としては、上記感光性樹脂組成物を基板上に塗布して塗膜を形成し、該塗膜を乾燥させて形成する方法などが挙げられる。

【 0 0 9 8 】

上記感光性樹脂組成物を基板上に塗布する方法としては、膜厚が大きく（例えば $3 \mu\text{m}$ 以上）、かつ均一性に優れた塗膜を効率よく形成することができる方法であれば特に限定されない。例えば、ナイフコーターによる塗布方法、ロールコータによる塗布方法、ドクターブレードによる塗布方法、カーテンコータによる塗布方法、ダイコータによる塗布方法、ワイヤーコータによる塗布方法、スクリーン印刷装置によるスクリーン印刷法などが挙げられる。

【 0 0 9 9 】

塗膜の乾燥条件は、乾燥後における有機溶剤の残存割合が2重量%以内となるように適宜調整すればよく、例えば、乾燥温度が $50 \sim 150$ で乾燥時間が $0.5 \sim 60$ 分間程度である。

【 0 1 0 0 】

上記のようにして形成された感光性樹脂層の厚みは、好ましくは $3 \sim 300 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $5 \sim 200 \mu\text{m}$ である。なお、感光性樹脂組成物の塗布を n 回繰り返すことで、 n 層（ n は2以上の整数を示す）の感光性樹脂層を有する積層体を形成してもよい。

【 0 1 0 1 】

(2) 露光工程

上記感光性樹脂層形成工程により基板上に感光性樹脂層を形成した後、露光装置を用いて露光を行う。露光は通常の写真リソグラフィーで行われるように、露光用マスクを用いてマスク露光する方法を採用することができる。露光用マスクの露光パターンは、目的によって異なるが、例えば、 $10 \sim 500 \mu\text{m}$ 幅のストライプまたは格子である。

【 0 1 0 2 】

また、露光用マスクを用いずに、赤色や青色の可視光レーザー光、Arイオンレーザーなどで直接描画する方法を用いてもよい。

感光性樹脂層の表面に、露光用マスクを介して、紫外線などの露光光を選択的に照射（露光）して、該樹脂層にパターンの潜像を形成する。露光装置としては、平行光露光機、散乱光露光機、ステッパー露光機、プロキシミティ露光機などを用いることができる。また、大面積の露光を行う場合は、ガラス基板などの基板上に感光性樹脂組成物を塗布した後に、該基板を搬送しながら露光を行うことによって、小さな露光面積の露光機で、大きな面積を露光することができる。

10

20

30

40

50

【0103】

露光光としては、可視光線、近紫外線、紫外線、電子線、X線、レーザー光などが挙げられるが、これらの中では紫外線が好ましく；露光光の光源としては、低圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、ハロゲンランプなどが挙げられるが、これらの中では超高圧水銀灯が好ましい。

【0104】

露光条件は、塗布厚みによって異なるが、例えば1～100mW/cm²出力の超高圧水銀灯を用いて0.05～1分間露光を行う。この場合、波長フィルターを用いて露光光の波長領域を狭くすることによって、光の散乱を抑制し、パターン形成性を向上させることができる。具体的には、i線(365nm)の光をカットするフィルター、あるいはi線およびh線(405nm)の光をカットするフィルターを用いて、パターン形成性を向上させることができる。

10

【0105】

(3) 現像工程

上記露光後、感光部分と非感光部分との現像液に対する溶解度差を利用して、感光性樹脂層を現像してパターンを形成する。現像方法(例：浸漬法、揺動法、シャワー法、スプレー法、パドル法、ブラシ法)および現像処理条件(例：現像液の種類・組成・濃度、現像時間、現像温度)などは、感光性樹脂層の種類に応じて適宜選択、設定すればよい。

【0106】

現像工程で用いられる現像液としては、感光性樹脂層中にアルカリ可溶性樹脂(D)が存在するため、アルカリ水溶液などのアルカリ現像液を使用できる。また、感光性樹脂層中の有機物質を溶解可能な有機溶剤も使用できる。なお、前記有機溶剤にその溶解力が失われない範囲で水を添加してもよい。

20

【0107】

上記感光性樹脂層には上記無機粒子が含まれている。上記無機粒子はアルカリ可溶性樹脂(D)により均一に分散されているため、アルカリ可溶性樹脂(D)を現像液で溶解させて洗浄することにより、上記無機粒子も同時に除去される。

【0108】

上記アルカリ水溶液としては、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、リン酸水素二アンモニウム、リン酸水素二カリウム、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、炭酸水素リチウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、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、アンモニア水溶液、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、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンなどが挙げられる。

30

【0109】

上記アルカリ水溶液のアルカリ濃度は、通常は0.01～10重量%、好ましくは0.1～5重量%である。アルカリ濃度が低すぎると可溶部が除去されず、アルカリ濃度が高すぎると、パターン部を剥離させ、また非可溶部を腐食させるおそれがある。また、現像時の現像温度は、20～50で行うことが工程管理上好ましい。

40

【0110】

上記アルカリ水溶液には、ノニオン系界面活性剤や有機溶剤などの添加剤が含有されていてもよい。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。

【0111】

(4) 焼成工程

焼成雰囲気は、感光性樹脂組成物や基板の種類によって異なる。例えば、空気、オゾン

50

、窒素、水素などの雰囲気中で本工程は実施される。焼成炉としては、バッチ式の焼成炉やベルト式の連続型焼成炉を用いることができる。

【0112】

焼成処理条件は、感光性樹脂層残留部中の有機物質が焼失することが必要であるため、通常は、焼成温度が300～1000、焼成時間が10～90分間である。例えば、ガラス基板上にパターン形成する場合は、350～600の温度で10～60分間保持して焼成を行う。

【0113】

これらの工程を含む本発明のパターン形成方法により、FPDなどのディスプレイパネルの部材（例：電極）、電子部品の高度実装材料の部材（例：回路パターン）および太陽電池の部材（例：配線パターン）など、特に電極を形成することができる。なお、上記感光性樹脂層形成、露光、現像、焼成の各工程中に、乾燥または予備反応の目的で、50～300加熱工程を導入してもよい。

本発明のパターン形成方法は、FPDの電極、特にPDPの電極の製造に適している。

【実施例】

【0114】

以下、実施例に基づいて本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら限定されるものではない。なお、実施例、参考例および比較例における「部」および「%」は、特に断りのない限り、それぞれ「重量部」および「重量%」を示す。

【0115】

まず、物性の測定方法および評価方法について説明する。

〔50重量%平均粒子径(D50)の測定方法〕

アルミニウム粉末、ガラス粉末およびフレイク状シリカの50重量%平均粒子径(D50)は、レーザー回折式粒度分布測定装置（島津製作所（株）製「SALD-2000J」）を用いて測定された。

【0116】

〔MwおよびMw/Mnの測定方法〕

重量平均分子量(Mw)および重量平均分子量(Mw)/数平均分子量(Mn)（以下「Mw/Mn」ともいう。）は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）（東ソー（株）製「HLC-8220GPC」）により測定したポリスチレン換算の値である。なお、GPC測定は、GPCカラムとして東ソー（株）製「TSK guard column Super HZM-M」を用い、テトラヒドロフラン（THF）溶媒、測定温度40の条件で行った。

【0117】

〔ガラス粉末(B)の軟化点の測定方法〕

ガラス粉末(B)を試料ホルダーに封入し、示差走査熱量計（TA Instruments社製 2920NDSC）を用い、窒素雰囲気下に10/分で30から700まで昇温して、得られた吸熱ピークトップの温度をガラス粉末(B)の軟化点とした。

【0118】

〔電極パターンおよび焼成膜の評価方法〕

電極パターンおよび焼成膜の評価は、以下のようにして行った。

（1）電極パターンの評価方法

焼成後のパネルを切断してパネルの試験片（10mm×10mm×1.8mm）を作製し、パターン切断面を走査型電子顕微鏡（日立製作所製「S4200」）で観察して、電極パターンの高さ（膜厚）を測定した。

【0119】

（2）体積抵抗の測定方法

NPS社製の「Resistivity Processor Model - 5」を用いて、測定温度25・測定湿度50%の条件下で、焼成膜の体積抵抗（μ・cm）を測定した。

10

20

30

40

50

【 0 1 2 0 】

(3) 耐酸性の評価方法

焼成後のパネルを切断してパネルの試験片 (1 0 0 m m × 5 0 m m × 1 . 8 m m) を作製し、該試験片を 4 5 ° の 3 % 硝酸水溶液中に 3 分間浸漬した。浸漬後、前記試験片を超純水で洗浄して乾燥し、(1) 電極パターンの評価方法に従い、電極パターンの高さ (膜厚) を測定し、(2) 体積抵抗の測定方法に従い、焼成膜の体積抵抗を測定した。

【 0 1 2 1 】

(4) 耐アルカリ酸性の評価方法

焼成後のパネルを切断してパネルの試験片 (1 0 0 m m × 5 0 m m × 1 . 8 m m) を作製し、該試験片を 4 5 ° の 7 % 水酸化ナトリウム水溶液中に 3 分間浸漬した。浸漬後、前記試験片を超純水で洗浄して乾燥し、(1) 電極パターンの評価方法に従い、電極パターンの高さ (膜厚) を測定し、(2) 体積抵抗の測定方法に従い、焼成膜の体積抵抗を測定した。

10

【 0 1 2 2 】

〔 合成例 1 〕

n - ブチルメタクリレート 4 0 部、2 - エチルヘキシルメタクリレート 3 0 部、2 - ヒドロキシエチルメタクリレート 1 5 部、メタクリル酸 1 5 部、アゾビスイソブチロニトリル (A I B N) 1 部、ペンタエリスリトールテトラキス (3 - メルカプトプロピオン酸) (堺化学工業 (株) 製) 5 部を攪拌機付きオートクレーブに仕込み、窒素雰囲気下において、ターピネオール 1 5 0 部中で均一になるまで攪拌した。

20

【 0 1 2 3 】

次に、8 0 ° で 4 時間重合させ、さらに 1 0 0 ° で 1 時間重合反応を継続させた後、室温まで冷却して S H 基を有するアルカリ可溶性樹脂 (D 1) を得た。前記アルカリ可溶性樹脂 (D 1) の重合率は 9 8 % であり、アルカリ可溶性樹脂 (D 1) の重量平均分子量は 2 1 0 0 0 (M w / M n = 1 . 9) であった。

【 0 1 2 4 】

〔 調製例 1 〕

アルカリ可溶性樹脂 (D) としてアルカリ可溶性樹脂 (D 1) 7 5 部、多官能 (メタ) アクリレート (E) としてトリメチロールプロパン (プロピレンオキシド変性) トリアクリレート 1 5 部、光重合開始剤 (F) として 2 - メチル - 1 - [4 - (メチルチオ) フェニル] - 2 - モルフォリノ - 1 - プロパン - 1 - オン 3 部、増感剤として 2 , 4 - ジエチルチオキサントン 1 . 5 部、紫外線吸収剤として 1 , 7 - ビス (4 - ヒドロキシフェノール) - 1 , 6 - ヘプタジエン - 3 , 5 - ジオン 0 . 0 5 部、および有機溶剤としてターピネオール 5 . 5 部を混合して、感光性樹脂成分 (1) を調製した。

30

【 0 1 2 5 】

〔 参考例 1 〕

表 1 に示すアルミニウム粉末 A 1 (2 5 g) 、表 2 に示すガラス粉末 B 1 (1 g) 、表 3 に示すフレーク状シリカ C 1 (1 0 g) 、および表 4 に示す感光性樹脂成分 (1) (4 0 g) を混練機で混練してペースト状組成物 (以下「感光性ペースト」ともいう。) を調製した。

40

【 0 1 2 6 】

上記感光性ペーストを 3 2 5 メッシュのスクリーンを用いてパネル (ガラス基板、1 5 0 m m × 1 5 0 m m × 2 . 8 m m) 上に 1 0 0 m m 角の大きさにベタに印刷し、1 0 0 ° で 1 0 分間保持して乾燥させて、膜厚 1 0 μ m の感光性樹脂層を形成した。

【 0 1 2 7 】

次に、ネガ型クロムマスク (パターン幅 5 0 μ m 、パターン間隔 1 0 0 μ m) を用いて、2 5 m W / c m ² 出力の超高圧水銀灯により、上面から感光性樹脂層の一部分につき該マスクを通して、他の部分につき該マスクを通さずに紫外線露光した。露光量は 1 0 0 0 m J / c m ² であった。

【 0 1 2 8 】

50

次に、露光後の感光性樹脂層に、23 に保持した0.5%炭酸ナトリウム水溶液をシャワーで60秒間かけることにより、該樹脂層を現像した。その後、シャワースプレーを用いて水洗浄し、光硬化していない部分を除去して、格子状にパターン形成されたペーストパターン部分とパターン形成されていない塗膜部分とをパネル上に形成した。

【0129】

次に、上記パネルを580 で30分間焼成して、格子状にパターン形成された電極パターンとパターン形成されていない焼成膜とをパネル上に形成した。この電極パターンおよび焼成膜を上記評価方法により評価した。評価結果を表6に示す。

【0130】

[参考例2～6、実施例7～9、比較例1～6]

参考例1において、表5に示す組成で感光性ペーストを調製したこと以外は参考例1と同様に行い、上記評価を行った。評価結果を表6に示す。

【0131】

【表1】

表1. アルミニウム粉末

アルミニウム粉末	A1	A2
50重量%平均粒子径(D50) (μm)	5.0	5.0
形状	球状	フレーク状

【0132】

【表2】

表2. ガラス粉末(B₂O₃-SiO₂系、不定形)

ガラス粉末	B1
50重量%平均粒子径(D50) (μm)	1.0
軟化点(°C)	500

【0133】

【表3】

表3. フレーク状シリカ

フレーク状シリカ	C1	C2
	SiO ₂ のみ	TiO ₂ を5重量%、ZnOを25重量%の割合で担持したSiO ₂ (但し、フレーク状シリカ全体を100重量%とする)
50重量%平均粒子径(D50) (μm)	4.0	4.0
平均厚み(μm)	0.1	0.1

【0134】

10

20

30

40

【表 4】

表 4. 感光性樹脂成分の組成

感光性樹脂成分	感光性樹脂成分 (1)
アルカリ可溶性樹脂 (D)	アルカリ可溶性樹脂 (D 1) 75部
多官能 (メタ) アクリレート (E)	TMP 15部
光重合開始剤 (F)	MTPMP 3部
増感剤	DET X 1.5部
紫外線吸収剤	BHHD 0.05部
有機溶剤	TNOL 5.5部

TMP : トリメチロールプロパン (プロピレンオキシド変性) トリアクリレート

MTPMP : 2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノ-1-プロパン-1-オン

DET X : 2,4-ジエチルチオキサントン

BHHD : 1,7-ビス(4-ヒドロキシフェノール)-1,6-ヘプタジエン-3,5-ジオン

TNOL : ターピネオール

【 0 1 3 5 】

10

20

【表 5】

表 5. 感光性樹脂組成物（感光性ペースト）の組成

	アルミニウム粉末		ガラス粉末		シリカフレーク		感光性樹脂成分（1）
参考例 1	A 1	25 g	B 1	1 g	C 1	10 g	40 g
参考例 2	A 1	25 g	B 1	5 g	C 1	10 g	40 g
参考例 3	A 1	25 g	B 1	10 g	C 1	10 g	40 g
参考例 4	A 2	25 g	B 1	1 g	C 1	10 g	40 g
参考例 5	A 2	25 g	B 1	5 g	C 1	10 g	40 g
参考例 6	A 2	25 g	B 1	10 g	C 1	10 g	40 g
実施例 7	A 2	25 g	B 1	1 g	C 2	10 g	40 g
実施例 8	A 2	25 g	B 1	5 g	C 2	10 g	40 g
実施例 9	A 2	25 g	B 1	10 g	C 2	10 g	40 g
比較例 1	A 1	25 g	B 1	1 g	—	—	40 g
比較例 2	A 1	25 g	B 1	5 g	—	—	40 g
比較例 3	A 1	25 g	B 1	10 g	—	—	40 g
比較例 4	A 2	25 g	B 1	1 g	—	—	40 g
比較例 5	A 2	25 g	B 1	5 g	—	—	40 g
比較例 6	A 2	25 g	B 1	10 g	—	—	40 g

【 0 1 3 6 】

【表 6】

表 6. 評価

	水溶液浸漬前		耐酸性評価		耐アルカリ性評価	
	膜厚 (μm)	抵抗 ($\mu\Omega \cdot \text{cm}$)	膜厚 (μm)	抵抗 ($\mu\Omega \cdot \text{cm}$)	膜厚 (μm)	抵抗 ($\mu\Omega \cdot \text{cm}$)
参考例 1	8.5	40	8.4	41	8.1	44
参考例 2	8.2	44	8.1	45	8.0	46
参考例 3	8.2	45	8.1	44	8.1	45
参考例 4	5.0	35	4.9	36	4.8	37
参考例 5	5.3	39	5.2	40	5.2	39
参考例 6	4.9	43	4.9	44	4.8	45
実施例 7	5.1	33	5.2	33	5.1	34
実施例 8	5.3	37	5.3	37	5.3	38
実施例 9	4.8	40	4.9	40	4.8	40
比較例 1	7.8	35	3.5	330	2.4	測定不可
比較例 2	7.9	37	3.7	312	2.8	測定不可
比較例 3	7.9	40	4.2	311	3.1	測定不可
比較例 4	4.5	30	1.3	251	0.6	測定不可
比較例 5	5.5	28	1.7	115	0.8	測定不可
比較例 6	4.7	39	2.5	85	1.4	測定不可

参考例 1 ~ 6、実施例 7 ~ 9 の何れにおいても、硝酸水溶液および水酸化ナトリウム水溶液浸漬後の膜厚および抵抗値は、浸漬前の膜厚および抵抗値とほとんど変わらなかった。

【0137】

比較例 1 ~ 6 に何れにおいても、現像後のパターンは参考例 1 と同様の形状が得られたものの、硝酸水溶液および水酸化ナトリウム水溶液浸漬後の膜厚は浸漬前の膜厚から大幅に減少した。また、硝酸水溶液浸漬後の抵抗値は浸漬前の抵抗値から大幅に上昇し、水酸化ナトリウム水溶液浸漬後にいたっては比較例 1 ~ 6 の何れにおいても抵抗値が高く測定出来なかった。

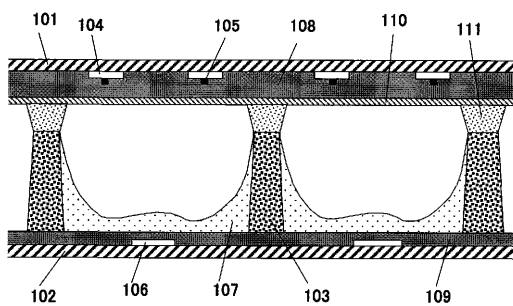
【符号の説明】

【0138】

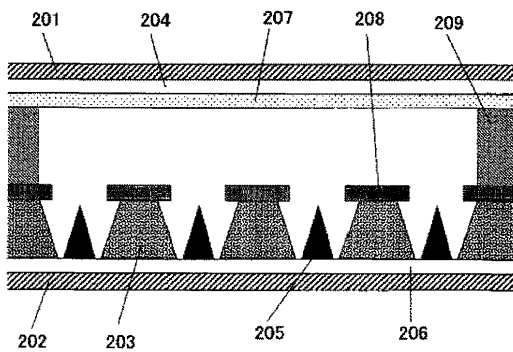
- 101 ガラス基板
- 102 ガラス基板
- 103 背面隔壁
- 104 透明電極
- 105 バス電極
- 106 アドレス電極
- 107 蛍光体
- 108 誘電体層
- 109 誘電体層

- 1 1 0 保護層
- 1 1 1 前面隔壁
- 2 0 1 ガラス基板
- 2 0 2 ガラス基板
- 2 0 3 絶縁層
- 2 0 4 透明電極
- 2 0 5 エミッタ
- 2 0 6 カソード電極
- 2 0 7 蛍光体
- 2 0 8 ゲート
- 2 0 9 スペース

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開平 1 0 - 3 3 3 3 2 2 (J P , A)
特開 2 0 0 1 - 1 6 3 6 1 3 (J P , A)
特開平 0 2 - 2 9 2 3 6 2 (J P , A)
特開 2 0 0 9 - 0 3 7 2 3 2 (J P , A)
特開 2 0 0 6 - 0 8 6 1 2 3 (J P , A)
特開 2 0 0 4 - 1 0 1 8 5 0 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
G 0 3 F 7 / 0 0 4 - 7 / 1 8 ,
H 0 1 B 1 / 2 0