



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2010년10월26일
(11) 등록번호 10-0989744
(24) 등록일자 2010년10월18일

(51) Int. Cl.
C08F 2/50 (2006.01) G03F 7/004 (2006.01)
G03F 7/032 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2008-7000864
(22) 출원일자(국제출원일자) 2006년07월12일
심사청구일자 2008년01월11일
(85) 번역문제출일자 2008년01월11일
(65) 공개번호 10-2008-0026165
(43) 공개일자 2008년03월24일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2006/313892
(87) 국제공개번호 WO 2007/007802
국제공개일자 2007년01월18일
(30) 우선권주장
JP-P-2005-00204083 2005년07월13일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
JP2004198444 A

(73) 특허권자
다이요 잉키 세이조 가부시키가이샤
일본국 도쿄도 네리마쿠 하자와 2초메 7반 1고
(72) 발명자
사사끼, 마사끼
일본 355-0222 사이따마켄 히끼군 란잔마찌 오후
라 388 다이요잉키 세이조 가부시키가이샤 란잔
지교쇼 내
가토, 겐지
일본 355-0222 사이따마켄 히끼군 란잔마찌 오후
라 388 다이요잉키 세이조 가부시키가이샤 란잔
지교쇼 내
아리마, 마사오
일본 355-0222 사이따마켄 히끼군 란잔마찌 오후
라 388 다이요잉키 세이조 가부시키가이샤 란잔
지교쇼 내
(74) 대리인
이석재, 장수길

전체 청구항 수 : 총 11 항

심사관 : 김은정

(54) 은 페이스트 조성물, 및 그것을 이용한 도전성 패턴의 형성방법 및 그의 도전성 패턴

(57) 요약

본 발명은 최대 파장이 350 nm 내지 420 nm인 레이저 발진 광원을 이용한 레이저·다이렉트·이미징 장치에 적합하고, 정밀한 도전성 패턴을 양호한 효율로 형성하는 데 유용하며, 보존 안정성이 우수한 알칼리 현상형 은 페이스트 조성물, 및 상기 조성물을 포함하는 도전성 패턴 및 도전성 패턴을 갖는 플라즈마 디스플레이 패널, 및 도전성 패턴의 형성 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다. 본 발명에 따른 알칼리 현상형 은 페이스트 조성물은 (A) 카르복실기 함유 수지, (B) 유리 프리트, (C) 은분, (D) 1 분자내에 적어도 하나 이상의 라디칼 중합성 불포화기를 갖는 화합물, 및 (E-1) 화학식 I로 표시되는 옥심계 광 중합 개시제를 함유하여 이루어진다.

특허청구의 범위

청구항 1

(A) 카르복실기 함유 수지, (B) 유리 프리트, (C) 은분, (D) 1 분자내에 적어도 하나 이상의 라디칼 중합성 불포화기를 갖는 화합물, 및 (E-1) 옥심계 광 중합 개시제로서 2-(아세틸옥시이미노메틸)티오크산텐-9-온을 함유하는 것을 특징으로 하는 알칼리 현상형 은 페이스트 조성물.

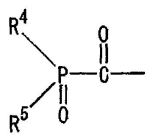
청구항 2

제1항에 있어서, 상기 카르복실기 함유 수지(A)가 (A') 하나 이상의 라디칼 중합성 불포화기를 갖는 카르복실기 함유 감광성 수지인 것을 특징으로 하는 알칼리 현상형 은 페이스트 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서, (E-2) 하기 화학식 III으로 표시되는 구조를 포함하는 포스핀옥시드계 광 중합 개시제를 더 함유하는 것을 특징으로 하는 알칼리 현상형 은 페이스트 조성물.

<화학식 III>



(식 중, R^4 , R^5 는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 6의 직쇄상 또는 분지상의 알킬기, 시클로헥실기, 시클로펜틸기, 아릴기, 할로겐 원자, 알킬기 또는 알콕시기로 치환된 아릴기, 또는 탄소수 1 내지 20의 카르보닐기를 나타낸다. 단, R^4 및 R^5 가 모두 탄소수 1 내지 20의 카르보닐기인 경우를 제외한다.)

청구항 4

제3항에 있어서, 상기 옥심계 광 중합 개시제(E-1)의 배합량이 상기 화학식 III으로 표시되는 포스핀옥시드계 광 중합 개시제(E-2)의 배합량보다 적은 것을 특징으로 하는 알칼리 현상형 은 페이스트 조성물.

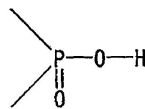
청구항 5

제1항 또는 제3항에 있어서, (F) 붕산을 더 함유하는 것을 특징으로 하는 알칼리 현상형 은 페이스트 조성물.

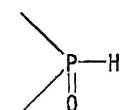
청구항 6

제1항 또는 제3항에 있어서, (G) 하기 화학식 IV 또는 화학식 V로 표시되는 구조를 포함하는 인 화합물을 더 함유하는 것을 특징으로 하는 알칼리 현상형 은 페이스트 조성물.

<화학식 IV>



<화학식 V>



청구항 7

제1항 또는 제3항에 기재된 조성물을 유기 용제로 희석하고, 도포 건조시킨 도막의 막 두께 1 μm 당 흡광도가

0.01 내지 0.4인 것을 특징으로 하는 알칼리 현상형 은 페이스트 조성물.

청구항 8

제1항 또는 제3항에 기재된 조성물을 이용하여,

- (1) 최대 파장이 350 nm 내지 420 nm인 레이저 발진 광원을 이용하여 패턴 묘화하는 공정,
- (2) 묽은 알칼리 수용액으로 현상함으로써 선택적으로 패턴 형성하는 공정,
- (3) 400 내지 600 °C에서 소성시키는 공정

을 포함하는 것을 특징으로 하는 도전성 패턴의 형성 방법.

청구항 9

제1항 또는 제3항에 기재된 조성물을 이용하여,

- (1) 최대 파장이 350 nm 내지 420 nm인 레이저 발진 광원을 이용하여 패턴 묘화하는 공정,
- (2) 묽은 알칼리 수용액으로 현상함으로써 선택적으로 패턴 형성하는 공정,
- (3) 400 내지 600 °C에서 소성시키는 공정

을 포함하는 공정에 의해 얻어진 도전성 패턴.

청구항 10

제1항 또는 제3항에 기재된 은 페이스트 조성물을 이용하여 형성한 도전성 패턴을 갖는 플라즈마 디스플레이 패널.

청구항 11

제3항에 있어서, 상기 화학식 III으로 표시되는 구조를 포함하는 포스핀옥시드계 광 중합 개시제(E-2)로서 2,4,6-트리메틸벤조일디페닐포스핀옥시드, 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)-페닐포스핀옥시드 및 비스(2,6-디메톡시벤조일)-2,4,4-트리메틸-펜틸포스핀옥시드로부터 선택된 1종 이상을 함유하는 것을 특징으로 하는 알칼리 현상형 은 페이스트 조성물.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 박형 디스플레이 등에 유용한 도전성 패턴의 형성에 적합한 은 페이스트 조성물, 및 그것을 이용한 도전성 패턴의 형성 방법 및 그의 도전성 패턴에 관한 것이다. 더욱 상세하게는 최대 파장이 350 nm 내지 420 nm인 레이저 발진 광원을 이용한 레이저·다이렉트·이미징 장치에 적합하고, 정밀한 도전성 패턴을 양호한 효율로 형성하는 데 유용하며, 보존 안정성이 우수한 은 페이스트 조성물, 및 그것을 이용한 도전성 패턴의 형성 방법 및 그의 도전성 패턴에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 종래 플라즈마 디스플레이의 유리 기판 등에는, 전극으로서 도전성 패턴이 형성되었다. 그의 형성법은, 예를 들면 유리 기판 상에 은 함유 레지스트를 도포 건조시켜 도막으로 하고, 상기 도막을 전극 패턴이 그려진 포토마스크를 통해 화상을 노광시킨 후, 노광부와 비노광부의 현상액에 대한 용해성 차이를 이용하여 알칼리 수용액으로 현상 처리함으로써 전극 패턴에 대응한 레지스트층을 형성하여 소성시킴으로써 유리 기판에 밀착된 은 패턴을 형성하였다.

[0003] 그러나, 이들 패턴 노광 공법에서는, 포토마스크에 결손이 전혀 없을 수는 없어, 형성된 패턴에도 결손이 생기거나, 포토마스크 및 유리 기판의 신축에 의해 위치 변이가 생기는 경우가 있고, 특히 미세선의 패턴 노광이 어려워, 대형 패널 생산의 불량률 감소가 곤란하였다. 또한, 포토마스크 제조에 시간·비용이 소요되기 때문에, 특히 소량 다품종 생산이나 시작(試作) 등의 경우, 포토마스크의 비용이 증대되는 것이 문제되었다.

[0004] 이로부터, CAD(컴퓨터 지원 설계)로 제조한 회로를, 레이저 광에 의해 직접 묘화하는 레이저·다이렉트·이미징

공법(이하 LDI라 함)이 직시되어 왔다. LDI는, CAD 데이터로부터 직접 패턴의 묘화를 행하기 때문에, 소량 다 품종의 생산을 효율적으로 행할 수 있을 뿐 아니라 포토 마스크를 사용하지 않기 때문에 위치 정렬이 정확하고, 스케일링의 보정도 용이하며, 포토마스크로의 이물질 부착, 오염, 흠집 관리의 필요가 없어지는 등 많은 이점을 갖는다.

[0005] 그러나, LDI에서는 레이저 주사에 의해 직접 묘화를 행하기 때문에, 포토마스크를 이용하여 일괄적으로 노광하는 경우에 비해, 택 타임(tact time)이 길어, 작업 처리량의 관점에서 불충분하다는 결점을 가지고 있었다. 작업 처리량을 개선하기 위해서는, 레이저의 주사 속도를 올리는 것이 필요하지만, 종래의 감광성 은 페이스트 조성물은 감도가 불충분하기 때문에(적정 노광량=300 내지 500 mJ/cm²), 주사 속도를 올리는 것이 어렵다고 하는 문제가 있었다.

[0006] 한편, 레이저 주사에 의해 감광시키는 조성물로서는, 특정 색소 증감제 및 티타노센 화합물 등을 함유하는 조성물(예를 들면, 특허 문헌 1 및 특허 문헌 2 참조)이나 특정 비스아실포스핀옥시드를 함유하는 레이저 감광성 조성물(예를 들면, 특허 문헌 3 참조)이 제안되어 있지만, 충분한 감광 속도가 얻어지지 않았다.

[0007] [특허 문헌 1] 일본 특허 공개 제2002-351071호 공보(특허 청구의 범위)

[0008] [특허 문헌 2] 일본 특허 공개 제2002-351072호 공보(특허 청구의 범위)

[0009] [특허 문헌 3] 일본 특허 공개 제2004-45596호 공보(특허 청구의 범위)

[0010] <발명의 개시>

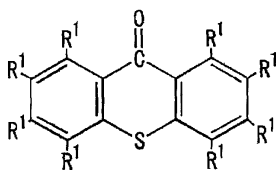
[0011] <발명이 해결하고자 하는 과제>

[0012] 본 발명은 상기 문제점을 감안하여 개발된 것이고, 그의 주된 목적은, 최대 파장이 350 nm 내지 420 nm인 레이저 발진 광원을 이용한 레이저·다이렉트·이미징 장치에 적합하고, 정밀한 도전성 패턴을 양호한 효율로 형성하는 데 유용하며, 보존 안정성이 우수한 은 페이스트 조성물, 및 그것을 이용한 도전성 패턴의 형성 방법 및 그의 도전성 패턴을 제공하는 것에 있다.

[0013] <과제를 해결하기 위한 수단>

[0014] 본 발명자들은 상기 목적의 실현을 위해 예의 연구한 결과, (A) 카르복실기 함유 수지, (B) 유리 프리트, (C) 은 분, (D) 1 분자내에 적어도 하나 이상의 라디칼 중합성 불포화기를 갖는 화합물, 및 (E-1) 하기 화학식 I로 표시되는 옥심계 광 중합 개시제를 함유하는 조성물이, 최대 파장이 350 nm 내지 420 nm인 레이저 발진 광원에 대하여 우수한 광 경화성을 가지는 것을 발견하여, 본 발명을 완성시키기에 이르렀다.

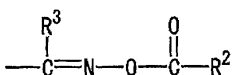
화학식 I



[0015]

[0016] (식 중, 1개 또는 2개의 R¹은 하기 화학식 II로 표시되고, 나머지 R¹은 수소 원자, 메틸기, 에틸기, 페닐기 또는 할로젠 원자를 나타낸다.)

화학식 II



[0017]

[0018] (식 중, R²는 수소 원자, 탄소수 1 내지 6의 알킬기, 또는 페닐기를 나타내고, R³은 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 6의 알킬기를 나타낸다.)

[0019] 또한, 다른 양태로서, 상기 조성물을 이용하여,

- [0020] (1) 최대 파장이 350 nm 내지 420 nm인 레이저 발진 광원을 이용하여 패턴 묘화하는 공정,
- [0021] (2) 묽은 알칼리 수용액으로 현상함으로써 선택적으로 패턴 형성하는 공정,
- [0022] (3) 400 내지 600 °C에서 소성시키는 공정
- [0023] 을 포함하는 것을 특징으로 하는 도전성 패턴의 형성 방법, 및 이러한 방법에 의해 얻어지는 도전성 패턴이 제공된다.
- [0024] <발명의 효과>
- [0025] 본 발명의 은 페이스트 조성물은, 최대 파장이 350 nm 내지 420 nm인 레이저 발진 광원에 대하여 우수한 광 경화성을 나타내기 때문에, 노광 장치로서 레이저·다이렉트·이미징 장치를 사용할 수 있고, 종래의 노광 방법에서 발생하였던 포토 마스크 및 유리 기판의 신축에 의한 위치 변이가 없으며, 포토마스크에 부착되는 이물질에 의한 패턴 결손이 없어져, 신뢰성이 높은 도전성 패턴을 형성하는 것이 가능해진다.
- [0026] 또한, 레이저·다이렉트·이미징 장치를 이용함으로써, 포토마스크가 불필요 해지고, 설계부터 제조로의 이관이 용이해지며, 불량률의 감소에 의해 제품 비용 감소가 가능해진다.

발명의 상세한 설명

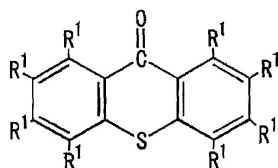
- [0027] <발명을 실시하기 위한 최선의 형태>
- [0028] 본 발명의 은 페이스트 조성물은 (A) 카르복실기 함유 수지, (B) 유리 프리트, (C) 은분, (D) 1 분자내에 적어도 하나 이상의 라디칼 중합성 불포화기를 갖는 화합물, 및 (E-1) 하기 화학식 I로 표시되는 옥심계 광 중합 개시제를 함유하며, 최대 파장이 350 nm 내지 420 nm인 레이저 발진 광원에 대하여 우수한 광 경화성을 나타내는 특징을 가지고 있다.
- [0029] 또한, 바람직한 1 양태로서는, 상기 조성물에 (E-2) 하기 화학식 III으로 표시되는 구조를 포함하는 포스핀옥시드계 중합 개시제를 더 함유하는 은 페이스트 조성물이 제공된다.
- [0030] 또한, 바람직한 다른 양태에 있어서는, 상기 조성물에, (F) 붕산 및/또는 (G) 하기 화학식 IV 또는 V로 표시되는 구조를 포함하는 인 화합물을 더 배합함으로써 보존 안정성이 우수한 조성물을 제공할 수 있다.
- [0031] 이하, 본 발명의 은 페이스트 조성물의 각 구성 성분에 대하여 상세하게 설명한다.
- [0032] 본 발명의 은 페이스트 조성물에 포함되는 카르복실기 함유 수지(A)로서는, 분자 중에 카르복실기를 함유하는 공지 관용의 수지 화합물을 사용할 수 있다. 분자 중에 라디칼 중합성 불포화 이중 결합을 더 갖는 카르복실기 함유 감광성 수지(A')가 광 경화성이나 내현상성의 관점에서 보다 바람직하다.
- [0033] 구체적으로는 하기에 열거하는 것과 같은 수지를 들 수 있다.
- [0034] (1) (메트)아크릴산 등의 불포화 카르복실산과 그 이외의 불포화 이중 결합을 갖는 화합물의 1종 이상을 공중합함으로써 얻어지는 카르복실기 함유 수지,
- [0035] (2) (메트)아크릴산 등의 불포화 카르복실산과 그 이외의 불포화 이중 결합을 갖는 화합물의 1종 이상의 공중합체에, 글리시딜(메트)아크릴레이트나 3,4-에폭시시클로헥실메틸(메트)아크릴레이트 등의 에폭시기와 불포화 이중 결합을 갖는 화합물이나 (메트)아크릴산클로라이드 등에 의해서 에틸렌성 불포화기를 펜던트로서 부가시킴으로써 얻어지는 카르복실기 함유 감광성 수지,
- [0036] (3) 글리시딜(메트)아크릴레이트나 3,4-에폭시시클로헥실메틸(메트)아크릴레이트 등의 에폭시기와 불포화 이중 결합을 갖는 화합물과 그 이외의 불포화 이중 결합을 갖는 화합물의 공중합체에, (메트)아크릴산 등의 불포화 카르복실산을 반응시키고, 생성된 2급 수산기에 다염기산 무수물을 반응시켜 얻어지는 카르복실기 함유 감광성 수지,
- [0037] (4) 무수 말레산 등의 불포화 이중 결합을 갖는 산 무수물과 그 이외의 불포화 이중 결합을 갖는 화합물의 공중합체에, 2-히드록시에틸(메트)아크릴레이트 등의 수산기와 불포화 이중 결합을 갖는 화합물을 반응시켜 얻어지는 카르복실기 함유 감광성 수지,
- [0038] (5) 다관능 에폭시 화합물과 불포화 모노카르복실산을 반응시키고, 생성된 수산기에 포화 또는 불포화 다염기산 무수물을 반응시켜 얻어지는 카르복실기 함유 감광성 수지,

- [0039] (6) 폴리비닐알코올 유도체 등의 수산기 함유 중합체에, 포화 또는 불포화 다염기산 무수물을 반응시킨 후, 생성된 카르복실산에 1 분자 중에 에폭시기와 불포화 이중 결합을 갖는 화합물을 반응시켜 얻어지는 수산기 및 카르복실기 함유 감광성 수지,
- [0040] (7) 다관능 에폭시 화합물, 불포화 모노카르복실산, 1 분자 중에 1개 이상의 알코올성 수산기, 및 에폭시기와 반응하는 알코올성 수산기 이외의 1개의 반응성기를 갖는 화합물의 반응 생성물에, 포화 또는 불포화 다염기산 무수물을 반응시켜 얻어지는 카르복실기 함유 감광성 수지,
- [0041] (8) 1 분자 중에 2개 이상의 옥세탄환을 갖는 다관능 옥세탄 화합물에 불포화 모노카르복실산을 반응시키고, 얻어진 변성 옥세탄 수지 중의 제1급 수산기에 대하여 포화 또는 불포화 다염기산 무수물을 반응시켜 얻어지는 카르복실기 함유 감광성 수지, 및
- [0042] (9) 다관능 에폭시 수지에 불포화 모노카르복실산을 반응시킨 후, 다염기산 무수물을 반응시켜 얻어지는 카르복실기 함유 수지에, 분자 중에 1개의 옥시란환과 1개 이상의 에틸렌성 불포화기를 갖는 화합물을 반응시켜 얻어지는 카르복실기 함유 감광성 수지 등을 들 수 있지만, 이것으로 한정되는 것은 아니다.
- [0043] 이들 예시 중에서 바람직한 것으로서는, 상기 (2) 및 (3)의 카르복실기 함유 감광성 수지가 광 경화성, 소성성의 관점에서 바람직하다.
- [0044] 또한, 본 명세서에 있어서, (메트)아크릴레이트란 아크릴레이트, 메타크릴레이트 및 이들의 혼합물을 총칭하는 용어이며, 다른 유사한 표현에 대해서도 동일하다.
- [0045] 상기와 같은 카르복실기 함유 수지(A)는 주쇄·중합체의 측쇄에 다수개의 유리 카르복실기를 갖기 때문에, 묶은 알칼리 수용액에 의한 현상이 가능해진다.
- [0046] 또한, 상기 카르복실기 함유 수지(A)의 산가는, 40 내지 200 mgKOH/g의 범위인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 45 내지 120 mgKOH/g의 범위이다. 카르복실기 함유 수지의 산가가 40 mgKOH/g 미만이면 알칼리 현상이 곤란해지고, 한편 200 mgKOH/g을 초과하면 현상액에 의한 노광부의 용해가 진행되기 때문에, 필요 이상으로 라인이 가늘어지거나, 경우에 따라서는 노광부와 미노광부의 구별없이 현상액으로 용해 박리되어 버려, 정상적인 레지스트 패턴의 묘화가 곤란해지기 때문에 바람직하지 않다.
- [0047] 또한, 상기 카르복실기 함유 수지(A)의 중량 평균 분자량은 수지 골격에 따라 다르지만, 일반적으로 2,000 내지 150,000, 또한 5,000 내지 100,000의 범위에 있는 것이 바람직하다. 중량 평균 분자량이 2,000 미만이면, 텍프리 성능이 열악한 경우가 있고, 노광 후의 도막의 내습성이 나빠서 현상시에 막 감소가 생기며, 해상도가 크게 열악한 경우가 있다. 한편, 중량 평균 분자량이 150,000을 초과하면, 현상성이 현저히 나빠지는 경우가 있고, 저장 안정성이 열악한 경우가 있다.
- [0048] 이러한 카르복실기 함유 수지(A)의 배합량은, 전체 조성물 중에 바람직하게는 3 내지 50 질량%, 보다 바람직하게는 5 내지 30 질량%이다. 상기 범위보다 적은 경우, 도막 강도가 저하되거나 하기 때문에 바람직하지 않다. 한편, 상기 범위보다 많은 경우, 점성이 높아지거나 도포성 등이 저하되기 때문에 바람직하지 않다.
- [0049] 본 발명의 은 페이스트 조성물에 사용되는 유리 프리트(B)로서는, 연화점이 300 내지 600 ℃인 저융점 유리 프리트가 바람직하게 사용되고, 산화납, 산화비스무스 또는 산화아연을 주성분으로 하는 것을 바람직하게 사용할 수 있다. 또한, 해상도의 관점에서 평균 입경 20 μm 이하의 것, 바람직하게는 5 μm 이하의 것을 사용하는 것이 바람직하다. 산화납을 주성분으로 하는 유리 분말의 바람직한 예로서는, 산화물 기준의 질량%로 PbO가 48 내지 82 %, B₂O₃이 0.5 내지 22 %, SiO₂가 3 내지 32 %, Al₂O₃이 0 내지 12 %, BaO가 0 내지 10 %, ZnO가 0 내지 15 %, TiO₂가 0 내지 2.5 %, Bi₂O₃이 0 내지 25 %의 조성을 가지며, 연화점이 420 내지 590 ℃인 비결정성 프리트를 들 수 있다.
- [0050] 또한, 산화비스무스를 주성분으로 하는 유리 분말의 바람직한 예로서는, 산화물 기준의 질량%로 Bi₂O₃이 35 내지 88 %, B₂O₃이 5 내지 30 %, SiO₂가 0 내지 20 %, Al₂O₃이 0 내지 5 %, BaO가 1 내지 25 %, ZnO가 1 내지 20 %의 조성을 가지며, 연화점이 420 내지 590 ℃인 비결정성 프리트를 들 수 있다.
- [0051] 또한, 산화아연을 주성분으로 하는 유리 분말의 바람직한 예로서는, 산화물 기준의 질량%로 ZnO가 25 내지 60 %, K₂O가 2 내지 15 %, B₂O₃이 25 내지 45 %, SiO₂가 1 내지 7 %, Al₂O₃이 0 내지 10 %, BaO가 0 내지 20 %, MgO가 0 내지 10 %인 조성을 가지며, 연화점이 420 내지 590 ℃인 비결정성 프리트를 들 수 있다.

- [0052] 본 발명의 은 페이스트 조성물에 이용되는 은분(C)는 페이스트에 도전성을 부여하는 것이고, 공지 관용의 은분을 사용할 수 있지만, X선 해석 패턴에 있어서의 Ag(111)면 피크의 반가폭이 0.15° 이상, 바람직하게는 0.19° 이상의 값을 나타내는 것을 이용하는 것이, 소성성의 관점에서 바람직하다. 이 반가폭이 0.15° 미만인 은분(C)에서는, 은분의 결정화도가 높고, 입자 사이의 소결이 발생하기 어렵기 때문에, 620°C 이하의 소성 온도에서는 저항값이 내려가지 않기 때문에 바람직하지 않다. 또한, 상기 반가폭은 1.0° 이하인 것이 바람직하다. 반가폭이 1.0° 를 초과하면 은 분말의 결정화도가 낮으며 입자 사이의 결합이 진행되고, 라인이 불규칙하게 꾸불꾸불해지거나 꼬일 우려가 있기 때문에 바람직하지 않다.
- [0053] 이러한 은분(C)는 일반적으로 분사법이나 화학 환원법 등의 방법에 의해 제조된다. 분사법은, 용융된 은을 기체, 물 등의 유체에 의해 분무하여 은 분말을 얻는 방법이며, 구형 입자가 얻어지기 쉽고, 양산성이 우수하다. 화학 환원법은, 수용성 은염을 환원제를 이용하여 화학 반응시켜 은 분말을 얻는 방법이다. 구체적으로는 수용성 은염으로서 질산은을 이용하고, 환원제로서 가성 알칼리나 암모늄염, 히드라진 등의 염기를 이용하여 금속 은을 석출시키며, 이어서 얻어진 은 슬러리를 수세, 건조시켜 은 분말을 얻는 방법이다.
- [0054] 이와 같이 하여 얻어지는 은분(C)는 구형, 플레이크형, 덴드라이트형 등 각종 형상의 것을 이용하여 사용할 수 있지만, 특히 광 특성이나 분산성을 고려하면 구형의 것을 이용하는 것이 바람직하다.
- [0055] 또한, 이 은분(C)는 전자 현미경(SEM)을 이용하여 10,000배로 관찰한 랜덤한 10개의 은 분말의 평균 입경으로 0.1 내지 $5\ \mu\text{m}$, 바람직하게는 0.4 내지 $2.0\ \mu\text{m}$ 크기의 것을 이용하는 것이 바람직하다. 이 평균 입경이 $0.1\ \mu\text{m}$ 미만인 경우, 광 투과성이 나빠지고, 고정밀한 패턴이 그려지기 어려워지며, 한편 평균 입경이 $5\ \mu\text{m}$ 를 초과하는 경우, 라인 엣지의 직선성이 얻어지기 어려워지기 때문에 바람직하지 않다. 또한, 마이크로트랙에 의해서 측정된 평균 입경에서는, 0.5 내지 $3.5\ \mu\text{m}$ 크기의 것을 이용하는 것이 바람직하다.
- [0056] 또한, 이 은분(C)는 비표면적이 0.01 내지 $2.0\ \text{m}^2/\text{g}$, 바람직하게는 0.1 내지 $1.0\ \text{m}^2/\text{g}$ 인 것을 이용하는 것이 바람직하다. 이 비표면적이 $0.01\ \text{m}^2/\text{g}$ 미만인 경우, 보존시에 침강을 야기하기 쉽고, 한편 비표면적이 $2.0\ \text{m}^2/\text{g}$ 을 초과하는 경우, 흡유량이 커져 페이스트 유동성이 손상되기 때문에 바람직하지 않다.
- [0057] 이러한 은분(C)의 배합량은, 은 페이스트 조성물 100 질량부에 대하여 50 내지 90 질량부가 적당하다. 은분의 배합량이 상기 범위보다 적은 경우, 이러한 페이스트로부터 얻어지는 도전성 패턴은 충분한 도전성이 얻어지지 않고, 한편 상기 범위를 초과하여 다량이 되면, 기재와의 밀착성이 나빠지기 때문에 바람직하지 않다.
- [0058] 본 발명에서 사용되는 상기 1 분자내에 적어도 하나 이상의 라디칼 중합성 불포화기를 갖는 화합물(D)로서는, 2-히드록시에틸아크릴레이트, 2-히드록시프로필아크릴레이트, 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 펜타아크릴레이트 등의 히드록시알킬아크릴레이트류; 에틸렌글리콜, 메톡시테트라에틸렌글리콜, 폴리에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜 등의 글리콜의 모노 또는 디아크릴레이트류; N,N-디메틸아크릴아미드, N-메틸올아크릴아미드, N,N-디메틸아미노프로필아크릴아미드 등의 아크릴아미드류; N,N-디메틸아미노에틸아크릴레이트, N,N-디메틸아미노프로필아크릴레이트 등의 아미노알킬아크릴레이트류; 헥산디올, 트리메틸올프로판, 펜타에리트리톨, 디펜타에리트리톨, 트리스-히드록시에틸이소시아누레이트 등의 다가 알코올 또는 이들의 에틸렌옥시드 부가물 또는 프로필렌옥시드 부가물 등의 다가 아크릴레이트류; 페녹시아크릴레이트, 비스페놀 A 디아크릴레이트, 및 이들 페놀류의 에틸렌옥시드 부가물 또는 프로필렌옥시드 부가물 등의 아크릴레이트류; 글리세린 디글리시딜에테르, 글리세린 트리글리시딜에테르, 트리메틸올프로판 트리글리시딜에테르, 트리글리시딜이소시아누레이트 등의 글리시딜에테르의 아크릴레이트류; 상기 히드록시알킬아크릴레이트의 이소시아네이트 변성물인 다관능 또는 단관능 폴리우레탄 아크릴레이트; 및 멜라민 아크릴레이트, 및/또는 상기 아크릴레이트에 대응하는 각 메타크릴레이트류 등을 들 수 있고, 이들은 단독 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 이들 중에서, 특히 1 분자내에 적어도 2개 이상의 라디칼 중합성 불포화기를 갖는 화합물, 예를 들면 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 헥사아크릴레이트 등이, 광 경화성이 우수하여 바람직하다.
- [0059] 또한, 이하에 이러한 화합물을 중합성 단량체라 하는 경우가 있다.
- [0060] 이러한 중합성 단량체(D)의 배합량은 상기 카르복실기 함유 수지(A) 100 질량부에 대하여 5 내지 100 질량부, 보다 바람직하게는 10 내지 70 질량부의 비율이다. 상기 배합량이 5 질량부 미만인 경우, 광 경화성이 저하되고, 활성 에너지선 조사 후의 알칼리 현상에 의해 패턴 형성이 곤란해지기 때문에 바람직하지 않다. 한편, 100 질량부를 초과한 경우, 알칼리 수용액에 대한 용해성이 저하되거나 도막이 취약해지기 때문에 바람직하지 않다.
- [0061] 본 발명의 은 페이스트 조성물에 사용되는 옥심계 광 중합 개시제(E-1)로서는, 하기 화학식 I로 표시되는 옥심

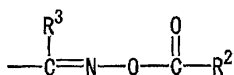
계 광 중합 개시제를 이용하는 것이, LDI용 은 페이스트 조성물로서 필수이다.

<화학식 I>



(식 중, 1개 또는 2개의 R¹은 하기 화학식 II로 표시되고, 나머지 R¹은 수소 원자, 메틸기, 에틸기, 페닐기 또는 할로겐 원자를 나타낸다.)

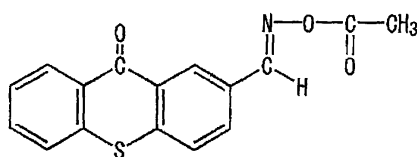
<화학식 II>



(식 중, R²는 수소 원자, 탄소수 1 내지 6의 알킬기, 또는 페닐기를 나타내고, R³은 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 6의 알킬기를 나타낸다.)

이러한 화합물로서는, 예를 들면 하기 화학식 VI으로 표시되는 2-(아세틸옥시이미노메틸)티오크산텐-9-온을 들 수 있고, 시판품으로서는 시바 스페셜티 케미컬즈사 제조의 CGI-325가 있다.

화학식 VI

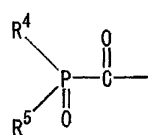


또한 필요에 따라서, 다른 옥심계 광 중합 개시제로서, 1,2-옥탄디온 1-[4-(페닐티오)-2-(O-벤조일옥심)](시바 스페셜티 케미컬즈사 제조, 상품명 이루가큐어 OXE01)이나 에타논 1-[9-에틸-6-(2-메틸벤조일)-9H-카르바졸-3-일]-1-(O-아세틸옥심)(시바 스페셜티 케미컬즈사 제조, 상품명 이루가큐어 OXE02) 등을 병용할 수 있다.

이러한 옥심계 광 중합 개시제(E-1)의 배합량으로서는, 상기 (A), (B), (C), (D), (E-1) 성분, 및 후술하는 (E-2), (F) 및 (G) 성분의 합계량 100 질량부에 대하여 바람직하게는 0.05 내지 2.5 질량부, 보다 바람직하게는 0.1 내지 1.0 질량부이다. 또한, 상기 카르복실기 함유 수지(A) 100 질량부를 기준으로 한 경우, 수지 조성 등에 의해 다소 다르지만, 바람직하게는 0.01 내지 20 질량부, 보다 바람직하게는 0.05 내지 5 질량부의 비율이다. 옥심계 광 중합 개시제(E-1)의 배합량이 상기 (A), (B), (C), (D), (E-1), (E-2), (F) 및 (G) 성분의 합계량 100 질량부에 대하여 0.05 미만인 경우, 충분한 광 경화성이 얻어지지 않기 때문에 바람직하지 않다. 한편, 2.5 질량부를 초과한 경우, 후막 경화성이 저하되거나 제품의 비용 상승으로 이어지기 때문에 바람직하지 않다.

본 발명의 은 페이스트 조성물에는, 하기 화학식 III으로 표시되는 구조를 포함하는 포스핀옥시드계 광 중합 개시제(E-2)를 더 배합하는 것이 바람직하다.

화학식 III

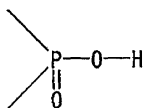


식 중, R⁴, R⁵는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 6의 직쇄상 또는 분지상의 알킬기, 시클로헥실기,

시클로펜틸기, 아릴기, 할로젠 원자, 알킬기 또는 알콕시기로 치환된 아릴기, 또는 탄소수 1 내지 20의 카르보닐기를 나타낸다. 단, R^4 및 R^5 가 모두 탄소수 1 내지 20의 카르보닐기인 경우를 제외한다.

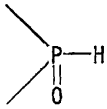
- [0075] 이러한 포스핀옥시드계 광 중합 개시제(E-2)로서는, 2,4,6-트리메틸벤조일디페닐포스핀옥시드, 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)-페닐포스핀옥시드, 비스(2,6-디메톡시벤조일)-2,4,4-트리메틸-펜틸포스핀옥시드 등을 들 수 있다.
- [0076] 이러한 포스핀옥시드계 광 중합 개시제(E-2)의 배합량으로서는, 상기 카르복실기 함유 수지(A) 100 질량부에 대하여 바람직하게는 60 질량부 이하, 보다 바람직하게는 50 질량부 이하의 비율이다. 포스핀옥시드계 광 중합 개시제(E-2)의 배합량이 60 질량부를 초과한 경우, 후막 경화성이 저하되거나 제품의 비용 상승으로 이어지기 때문에 바람직하지 않다.
- [0077] 또한, 상기 화학식 I로 표시되는 옥심계 광 중합 개시제(E-1)의 배합량이 상기 화학식 III으로 표시되는 포스핀옥시드계 광 중합 개시제(E-2)의 배합량보다 적은 것이, 고감도로 후막 경화성을 얻기 때문에 바람직하다.
- [0078] 본 발명의 은 페이스트 조성물은, 또한 필요에 따라서, 벤조인, 벤조인메틸에테르, 벤조인에틸에테르, 벤조인이소프로필에테르 등의 벤조인과 벤조인알킬에테르류; 아세토페논, 2,2-디메톡시-2-페닐아세토페논, 2,2-디에톡시-2-페닐아세토페논, 2,2-디에톡시-2-페닐아세토페논, 1,1-디클로로아세토페논 등의 아세토페논류; 2-메틸-1-[4-(메틸티오)페닐]-2-모르폴리노프로판-1-온, 2-벤질-2-디메틸아미노-1-(4-모르폴리노페닐)-부타논-1 등의 아미노아세토페논류; 2-메틸안트라퀴논, 2-에틸안트라퀴논, 2-터셔리부틸안트라퀴논, 1-클로로안트라퀴논 등의 안트라퀴논류; 2,4-디메틸티오키산톤, 2,4-디에틸티오키산톤, 2-클로로티오키산톤, 2,4-디이소프로필티오키산톤 등의 티오키산톤류; 아세토페논디메틸케탈, 벤질디메틸케탈 등의 케탈류; 벤조페논 등의 벤조페논류; 또는 크산톤류; (2,6-디메톡시벤조일)-2,4,4-펜틸포스핀옥시드, 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)-페닐포스핀옥시드, 2,4,6-트리메틸벤조일디페닐포스핀옥시드, 에틸-2,4,6-트리메틸벤조일페닐포스피네이트 등의 포스핀옥시드류 등, 이들 공지 관용의 광 중합 개시제를 병용할 수도 있다. 특히 2,4-디메틸티오키산톤, 2,4-디에틸티오키산톤, 2-클로로티오키산톤, 2,4-디이소프로필티오키산톤 등의 티오키산톤계 광 중합 개시제를 병용하는 것이, 심부 경화성의 관점에서 바람직하다.
- [0079] 또한, 본 발명의 은 페이스트 조성물은, 보존 안정성을 높이기 위해서 붕산(F)를 첨가하는 것이 바람직하다.
- [0080] 이러한 붕산(F)는, 제트 밀, 볼 밀, 롤 밀 등에 의해 미분화된 평균 입경(D_{50})이 바람직하게는 20 μm 이하, 보다 바람직하게는 5 μm 이하인 것이 사용된다. 이와 같이 미분화된 것은 흡습·재응집되기 쉬워지기 때문에, 분쇄 후에는 빨리 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 페이스트 중에 포함되는 수지나 용제 등과 함께 분쇄할 수도 있다.
- [0081] 이러한 붕산(F)의 배합 비율은, 상기 유리 프리트(B) 100 질량부에 대하여 0.01 내지 10 질량부가 적당하고, 보다 바람직하게는 0.1 내지 2 질량부이다. 붕산의 배합 비율이 상기 유리 프리트(B) 100 질량부에 대하여 0.01 질량부 미만이면, 보존 안정성의 향상 효과가 없기 때문에 바람직하지 않다.
- [0082] 또한, 이와 같이 붕산(F)를 배합하는 경우, 25 $^{\circ}\text{C}$ 의 물 100 g에 대한 용해도가 20 g 이하인 소수성 용매를 이용하는 것이 필요하다. 물에 대한 용해도가 높은 유기 용매를 사용한 경우, 유기 용매 중에 용해되어 들어간 물이, 유리 프리트 중에 포함되는 금속을 이온화시켜, 젤화의 원인이 되기 때문에 바람직하지 않다.
- [0083] 또한, 본 발명의 은 페이스트 조성물의 보존 안정성을 보다 향상시키기 위해서, 하기 화학식 IV 또는 화학식 V로 표시되는 구조를 포함하는 인 화합물(G)를 배합하는 것이 바람직하다.

화학식 IV



[0084]

화학식 V



[0085]

[0086]

이러한 인 화합물(G)로서는, 인산메틸, 인산에틸, 인산프로필, 인산부틸, 인산페닐, 인산디메틸, 인산디에틸, 인산디부틸, 인산디프로필, 인산디페닐, 인산이소프로필, 인산디이소프로필, 인산 n-부틸, 아인산메틸, 아인산에틸, 아인산프로필, 아인산부틸, 아인산페닐, 아인산디메틸, 아인산디에틸, 아인산디부틸, 아인산디프로필, 아인산디페닐, 아인산이소프로필, 아인산디이소프로필, 아인산 n-부틸-2-에틸헥실히드록시에틸렌디포스포산, 아테노신삼인산, 아테노신인산, 모노(2-메타크릴로일옥시에틸)산포스페이트, 모노(2-아크릴로일옥시에틸)산포스페이트, 디(2-메타크릴로일옥시에틸)산포스페이트, 디(2-아크릴로일옥시에틸)산포스페이트, 에틸디에틸포스포노아세테이트, 에틸산포스페이트, 부틸산포스페이트, 부틸피로포스페이트, 부톡시에틸산포스페이트, 2-에틸헥실산포스페이트, 올레일산포스페이트, 테트라코실산포스페이트, 디에틸렌글리콜산포스페이트, (2-히드록시에틸)메타크릴레이트산포스페이트 등을 들 수 있다. 이들 인 화합물은 단독 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[0087]

이들 인 화합물(G)의 배합량으로서, 상기 유리 프리트(B) 100 질량부에 대하여 바람직하게는 10 질량부 이하, 보다 바람직하게는 0.1 내지 5 질량부이다. 인 화합물(G)의 배합량이 상기 유리 프리트(B) 100 질량부에 대하여 10 질량부를 초과한 경우, 소성성이 저하되기 때문에 바람직하지 않다.

[0088]

본 발명의 은 페이스트 조성물은, 상기 카르복실기 함유 수지(A)의 합성이나 조성물의 조정을 위해 또는 기관이나 캐리어 필름에 도포하기 위한 점도 조정을 위해 유기 용제를 사용할 수 있다. 구체적으로는 메틸에틸케톤, 시클로헥산 등의 케톤류; 톨루엔, 크실렌, 테트라메틸벤젠 등의 방향족 탄화수소류; 셀로솔브, 메틸셀로솔브, 카르비톨, 메틸카르비톨, 부틸카르비톨, 프로필렌글리콜 모노메틸에테르, 디프로필렌글리콜 모노메틸에테르, 디프로필렌글리콜 모노에틸에테르, 트리에틸렌글리콜 모노에틸에테르 등의 글리콜에테르류; 아세트산에틸, 아세트산부틸, 셀로솔브 아세테이트, 부틸셀로솔브 아세테이트, 카르비톨 아세테이트, 부틸카르비톨 아세테이트, 프로필렌글리콜 모노메틸에테르 아세테이트 등의 아세트산에스테르류; 에탄올, 프로판올, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 테피네올 등의 알코올류; 옥탄, 데칸 등의 지방족 탄화수소; 석유 에테르, 석유 나프타, 수소 첨가 석유 나프타, 솔벤트 나프타 등의 석유계 용제를 들 수 있고, 이들은 단독 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[0089]

또한, 상술한 바와 같이 붕산(F)를 배합하는 경우, 25 ℃의 물 100 g에 대한 용해도가 20 g 이하인 소수성 용매를 사용하는 것이 필요하다.

[0090]

본 발명의 은 페이스트 조성물은, 필요에 따라서 히드로퀸, 히드로퀸 모노메틸에테르, t-부틸카테콜, 피로갈롤, 페노티아진 등의 공지 관용의 열 중합 금지제, 미분 실리카, 유기 بنت로나이트, 몬모틸로나이트 등의 공지 관용의 증점제, 실리콘계, 불소계, 고분자계 등의 소포제 및/또는 레벨링제, 이미다졸계, 티아졸계, 트리아졸계 등의 실란 커플링제 등과 같은 공지 관용의 첨가제류를 더 배합할 수 있다.

[0091]

이상 설명한 바와 같은 본 발명의 은 페이스트 조성물은, 예를 들면 상기 유기 용제로 도포 방법에 적합한 점도로 조정하여, 기관 상에 플로우 코팅법, 롤 코팅법, 바 코팅법, 스크린 인쇄법, 커튼 코팅법 등의 방법에 의해 도포하여, 예를 들면 약 60 내지 120 ℃에서 5 내지 40 분 정도 건조시킴으로써 텍 프리의 도막을 형성할 수 있다. 또는, 상기 조성물을 캐리어 필름 상에 도포하고, 건조시켜 필름으로서 권취한 것을 기관 상에 적층함으로써 텍 프리의 도막을 형성할 수 있다.

[0092]

또한, 이와 같이 하여 건조시킨 도막의 막 두께 1 μm당 흡광도는 0.01 내지 0.4인 것이, 패턴 형성성의 관점에서 바람직하다. 흡광도가 0.01 미만인 경우에는, 도막의 광 흡수가 불충분해져 화상 형성이 곤란해지기 때문에 바람직하지 않다. 한편, 흡광도가 0.4를 초과한 경우에는, 심부 경화성이 저하되고, 패턴 형상이 언더 컷트 상태로 형성되기 쉬워지기 때문에 바람직하지 않다. 흡광도의 범위를 0.01 내지 0.4로 조정하기 위해서는, 옥심계 광 중합 개시제(E-1) 및 병용하는 포스핀옥시드계 광 중합 개시제(E-2), 그 밖의 광 중합 개시제 등의 첨가량을 조정함으로써 대응할 수 있다.

[0093]

그 후, 접촉식(또는 비접촉 방식)에 의해, 패턴을 형성한 포토마스크를 통해 선택적으로 활성 에너지선에 의해 노광시키고, 미노광부를 묶은 알칼리 수용액(예를 들면 0.3 내지 3 %의 탄산소다 수용액)에 의해 현상하여 도

전성 패턴이 형성된다.

- [0094] 상기 활성 에너지선 조사에 이용되는 노광기로서는, 직접 묘화 장치(예를 들면, 컴퓨터로부터 CAD 데이터에 의해 직접 레이저로 화상을 그리는 레이저·다이렉트·이미징 장치)를 사용할 수 있다. 활성 에너지선원으로서, 최대 파장이 350 nm 내지 420 nm인 범위에 있는 레이저광을 내는 레이저 다이오드, 가스 레이저, 고체 레이저 등을 들 수 있고, 특히 레이저 다이오드가 바람직하다.
- [0095] 상기 직접 묘화 장치로서는, 예를 들면 닛본 올보텍사 제품, 펜텍스사 제조, 히타치 비어메카닉스사 제품, 볼·세미컨덕터사 제품 등의 것을 사용할 수 있고, 어떤 장치를 이용하여도 좋다.
- [0096] 또한, 상기 직접 묘화 장치 이외에도 종래의 노광기를 이용할 수도 있다. 그의 광원으로서, 할로겐 램프, 고압 수은등, 레이저 광, 금속 할라이드 램프, 블랙 램프, 무전극 램프 등이 사용된다.
- [0097] 또한, 상기 현상에는 분무법, 침지법 등이 이용된다. 현상액으로서, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 탄산나트륨, 탄산칼륨, 규산나트륨 등의 금속 알칼리 수용액이나 모노에탄올아민, 디에탄올아민, 트리에탄올아민, 테트라메틸암모늄히드로옥시드 등의 아민 수용액, 특히 약 1.5 질량% 이하 농도의 묽은 알칼리 수용액이 바람직하게 사용되지만, 조성물 중의 카르복실기 함유 수지(A)의 카르복실기가 비누화되어, 미경화부(미노광부)를 제거할 수 있으면 되고, 상기와 같은 현상액으로 한정되는 것은 아니다. 또한, 현상 후에 불필요한 현상액을 제거하기 위해, 수세나 산 중화를 행하는 것이 바람직하다.
- [0098] 상기 현상에 의해 도전성 패턴 형성된 기판은 공기 중 또는 질소 분위기 하에 약 400 내지 600 °C에서 소성시킴으로써 원하는 도전성 패턴을 형성할 수 있다.

실시예

- [0099] 이하에 실시예 및 비교예를 나타내어 본 발명에 대하여 구체적으로 설명하지만, 본 발명이 하기 실시예로 한정되지 않는 것은 물론이다.
- [0100] 합성예 1: 카르복실기 함유 수지의 합성
- [0101] 온도계, 교반기, 적하 깔때기 및 환류 냉각기를 구비한 플라스크에 메틸메타크릴레이트와 메타크릴산을 0.87:0.13의 몰비로 넣고, 용매로서 디프로필렌글리콜 모노메틸에테르, 촉매로서 아조비스이소부티로니트릴을 넣고 질소 분위기하에 80 °C에서 6 시간 교반하여 카르복실기 함유 수지 용액을 얻었다. 이 수지는 중량 평균 분자량이 약 10,000, 산가가 74 mgKOH/g이었다. 또한, 얻어진 공중합 수지의 중량 평균 분자량의 측정은 (주)시마즈 세이사쿠쇼 제조 펌프 LC-6AD와 쇼와 덴코(주) 제조 칼럼 쇼덱스(Shodex)(등록 상표) KF-804, KF-803, KF-802를 3개 연결한 고속 액체 크로마토그래피에 의해 측정하였다. 이하, 이 카르복실기 함유 수지 용액을 A-1 바니시라 하였다.
- [0102] 합성예 2: 카르복실기 함유 감광성 수지의 합성
- [0103] 온도계, 교반기, 적하 깔때기 및 환류 냉각기를 구비한 플라스크에, 메틸메타크릴레이트와 메타크릴산을 0.76:0.24의 몰비로 넣고, 용매로서 디프로필렌글리콜 모노메틸에테르, 촉매로서 아조비스이소부티로니트릴을 넣고 질소 분위기하에 80 °C에서 6 시간 교반하여 카르복실기 함유 수지 용액을 얻었다. 이 카르복실기 함유 수지 용액을 냉각시키고, 중합 금지제로서 메틸히드로퀴논, 촉매로서 테트라부틸포스포늄브로마이드를 이용하여 글리시딜메타크릴레이트를 95 내지 105 °C에서 16 시간의 조건에서, 상기 수지의 카르복실기 1 몰에 대하여 0.12 몰 비율의 부가 몰비로 부가 반응시키고, 냉각 후 취출하였다. 상기 반응에 의해 생성된 카르복실기 함유 감광성 수지의 중량 평균 분자량은 약 10,000, 산가는 59 mgKOH/g, 이중 결합 당량은 950이었다. 이하, 이 카르복실기 함유 감광성 수지 용액을 A-2 바니시라 하였다.
- [0104] 실시예 1 내지 8 및 비교예 1
- [0105] 상기 합성예에서 얻어진 A-1 바니시 및 A-2 바니시를 이용한 표 1에 나타내는 배합 성분을, 3개 물 밀로 혼련하여 은 페이스트 조성물을 얻었다.

표 1

	실시예								비교예
	1	2	3	4	5	6	7	8	
카르복실기 함유 수지 (A-1)*1	100	100	-	100	100	100	100	100	100
카르복실기 함유 수지 (A-2)*2	-	-	100	-	-	-	-	-	-
유리 프리트 (B)*3	25	25	25	25	25	25	25	25	25
은분(C)*4	450	450	450	450	450	450	650	450	450
중합성 단광체 (D)*5	50	50	50	50	50	50	50	50	50
광 중합 개시제 (E-1)*6	2	2	2	2	2	6	3	2	-
광 중합 개시제 (E-2)*7	-	-	-	-	-	-	-	10	-
비교용 광 중합 개시제*8	-	-	-	-	-	-	-	-	10
봉산 (F)*9	-	0.1	0.1	0.1	-	0.1	0.1	0.1	-
인산 화합물 (G)*10	-	-	-	1	1	1	1	1	-

*1: 수지 바니시 A-1
 *2: 수지 바니시 A-2
 *3: PbO 60%, B₂O₃ 20%, SiO₂ 15%, Al₂O₃ 5%의 조성을 가지고, 열 팽창 계수 $\alpha 300=70 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$, 유리 전이점 445°C의 성질의 것을 분쇄하여 평균 입경 1.6 μm 로 한 것
 *4: 평균 입경 5 μm , 최대 입경 15 μm 의 은분
 *5: 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트
 *6: 2-(아세틸옥시이미노메틸)티오크산텐-9-온
 *7: 2,4,6-트리메틸벤조일디페닐포스핀옥시드
 *8: 2-메틸-1-[4-(메틸티오)페닐]-2-모르폴리노프로판-1-온
 *9: 제트 밀로 평균 입경 5 μm 이하로 분쇄한 봉산
 *10: 2-메타크릴로일옥시에틸산포스페이트

[1] 상기 실시예 1 내지 8 및 비교예 1의 은 페이스트 조성물을 이용하고, 유리 기판 상에 300 메쉬의 폴리에스테르 스크린을 이용하여 전체면에 도포하였다. 다음에, 열풍 순환식 건조로를 이용하여 90 °C에서 20 분간 건조시켜 지촉(指觸) 건조성이 양호한 피막을 형성하였다. 이어서, 라인 폭 50 μm , 스페이스 폭 200 μm 가 되는 스트라이프형 CAD 데이터를 이용하여, 광원으로서는 중심 파장이 405 nm인 청자색 레이저를 갖는 레이저·다이렉트·이미징 노광 장치(웬텍스사 제조 DI- $\mu 10$)로써, 조성물 상의 적산 광량이 40 mJ/cm^2 가 되도록 노광하였다. 그 후, 액체 온도 30 °C의 0.4 질량%의 Na₂CO₃ 수용액을 이용하여 20 초간 현상을 행하고, 수세하였다. 마지막으로 전기로를 이용하여 공기 중에서 소성시켰다.

또한, 소성은 실온으로부터 590 °C까지 5 °C/분의 승온 속도로 승온하여 590 °C에서 10 분간 유지하고, 그 후 실온까지 방냉시키는 공정을 행하였다.

- [0109] 이와 같이 하여 얻어진 각 기관의 각종 특성에 대하여 평가한 결과를 표 2에 나타내었다. 또한, 표 2 중의 평가 방법은 이하와 같다.
- [0110] (1) 흡광도의 측정
- [0111] 소다 석회 유리에 건조 막 두께 5 μm 및 10 μm 의 도막을 형성한 평가 기관의 흡광도를, 자외 가시 분광 광도계를 이용하여 측정하였다. 얻어진 데이터로부터 405 nm에서의 두께 1 μm 당 흡광도를 산출하였다.
- [0112] (2) 레이저 감광성의 평가
- [0113] L/S=50/200 μm 의 라인을 적산 광량 50 mJ/cm^2 로써 노광시키고, 액체 온도 30 $^{\circ}\text{C}$ 의 0.4 질량%의 Na_2CO_3 수용액을 이용하여 20 초간 현상을 행하며, 광학 현미경으로 라인을 형성할 수 있는지 어떤지를 평가하였다. 평가 기준은 이하와 같다.
- [0114] ○: 전혀 결손을 볼 수 없음
- [0115] △: 약간의 결손이 보임
- [0116] ×: 라인을 형성할 수 없음.
- [0117] (3) 최저 노광량의 산출
- [0118] 적산 광량을 변화시켜 노광을 행하고, L/S=50/200 μm 의 라인을 결손없이 형성할 수 있는 최소의 노광량을 측정하였다. 또한, 비교예는 레이저에 의한 노광 시간이 길어져 실용적이지 않기 때문에, 이후의 시험은 실시하지 않았다.
- [0119] (4) 패턴 형성 후의 라인 형상
- [0120] 상기 최저 노광량으로 노광한 경우의 알칼리 현상형 은 페이스트 조성물에 있어서의 현상 후의 패턴을 현미경으로 관측하고, 라인의 불규칙한 변동이 없고, 꼬임 등이 없는지 어떤지로 평가하였다. 평가 기준은 이하와 같다.
- [0121] ○: 불규칙한 변동이 없고, 꼬임 등이 없음.
- [0122] △: 불규칙한 변동, 꼬임 등이 약간 있음.
- [0123] ×: 불규칙한 변동, 꼬임 등이 있음.
- [0124] (5) 소성 후의 라인 형상
- [0125] 소성 후의 라인 형상은, 소성까지 종료된 패턴을 현미경으로 관측하고, 라인에 불규칙한 변동이 없고, 꼬임 등이 없는지 어떤지로 평가하였다. 평가 기준은 이하와 같다.
- [0126] ○: 불규칙한 변동이 없고, 꼬임 등이 없음.
- [0127] △: 불규칙한 변동, 꼬임 등이 약간 있음.
- [0128] ×: 불규칙한 변동, 꼬임 등이 있음.
- [0129] (6) 밀착성
- [0130] 밀착성은 셀로판 접착 테이프에 의한 박리를 행하고, 패턴 박리가 없는지 어떤지로 평가하였다. 평가 기준은 이하와 같다.
- [0131] ○: 패턴의 박리가 없음.
- [0132] △: 패턴의 박리가 약간 있음.
- [0133] ×: 패턴의 박리가 자주 있음.
- [0134] (7) 비저항값의 측정
- [0135] 패턴 치수 0.4 cm×10 cm의 CAD 데이터를 이용하여 노광하는 것 이외에는, 상기 (소성 후의 라인 형상)의 평가와 동일하게 하여 시험 기관을 제조하였다. 이렇게 하여 얻어진 시험 기관에 대하여, 밀리옴 하이테스터를 이용하여 소성 피막의 저항값을 측정하고, 이어서 서프코터를 이용하여 소성 피막의 막 두께를 측정하여 소성

피막의 비저항값을 산출하였다.

표 2

특성	실시에								비교예
	1	2	3	4	5	6	7	8	
(1) 흡광도	0.16	0.16	0.15	0.15	0.14	0.19	0.35	0.16	0.14
(2) 레이저 간광성	○	○	○	○	○	△	△	○	×
(3) 적외 노광량 [mJ/cm ²]	40	40	30	40	40	80	80	30	300
(4) 패터 형성 후의 라인 형상	○	○	○	○	○	○	○	○	-
(5) 소성 후의 라인 형상	○	○	○	○	○	○	○	○	-
(6) 밀착성	○	○	○	○	○	○	○	○	-
(7) 비저항값 [×10 ⁸ Ωcm]	3.2	3.3	3.4	3.5	3.5	3.4	3.2	3.5	-

표 2가 나타내는 결과로부터 분명한 바와 같이, 본 발명의 알칼리 현상형 은 페이스트 조성물은 레이저 광에 대한 충분한 감도를 가지고, 고정밀한 패터를 형성할 수 있는 것을 알았다. 또한, 소성 후의 라인 형상에 불규칙한 변동이 없고, 비저항값도 전극 재료로서 충분하며, 기재와의 밀착성도 양호하고, 보존 안정성이 우수한 것이었다.

[2] 계속해서, 고압 수은에 의한 패터 형성도 실시하였다. 상기 실시예 1 내지 8 및 비교예 1의 은 페이스트 조성물을 이용하여, 유리 기판 상에 300 메쉬의 폴리에스테르 스크린을 이용하여 전체면에 도포하였다. 다음에, 열풍 순환식 건조로를 이용하여 90 ℃에서 20 분간 건조시켜 지축 건조성이 양호한 피막을 형성하였다. 이어서, 라인 폭 50 μm, 스페이스 폭 200 μm가 되는 스트라이프형 네가티브 패터가 형성된 유리 건판을 포토마스크로서 이용하고, 광원으로서는 초고압 수은등을 구비한 노광 장치(하쿠토사 제조 MAT-5301)로써, 조성물 상의 적산 광량이 50 mJ/cm²가 되도록 노광하였다. 그 후, 액체 온도 30 ℃의 0.4 질량%의 Na₂CO₃ 수용액을 이용하여 20 초간 현상을 행하고 수세하였다. 마지막으로 전기로를 이용하여 공기 중에서 소성시켰다.

또한, 소성은 실온으로부터 590 ℃까지 5 ℃/분의 승온 속도로 승온하고, 590 ℃에서 10 분간 유지하며, 그 후 실온까지 냉각시키는 공정으로 행하였다.

이와 같이 하여 얻어진 각 기판의 각종 특성에 대하여 평가한 결과를 표 3에 나타내었다. 또한, 표 3 중의 평가 방법은 이하와 같다.

- [0141] (8) 램프식 노광에서의 감광성 평가
- [0142] $L/S=50/200$ μm 의 라인을 적산 광량 $50 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ 로써 노광하고, 액체 온도 30°C 의 0.4 질량%의 Na_2CO_3 수용액을 이용하여 20 초간 현상을 행하고, 광학 현미경으로 라인을 형성할 수 있는지 어떤지를 평가하였다. 평가 기준은 이하와 같다.
- [0143] ○: 전혀 결손을 볼 수 없음.
- [0144] △: 약간의 결손이 보임.
- [0145] ×: 라인을 형성할 수 없음.
- [0146] (9) 최저 노광량의 산출
- [0147] 적산 광량을 변화시켜 노광을 행하고, $L/S=50/200$ μm 의 라인을 결손없이 형성할 수 있는 최소의 노광량을 측정하였다.
- [0148] (10) 패턴 형성 후의 라인 형상
- [0149] 상기 최저 노광량으로써 노광한 경우의 알칼리 현상형 은 페이스트 조성물에 있어서의 현상 후의 패턴을 현미경으로 관측하고, 라인에 불규칙한 변동이 없고, 꼬임 등이 없는지 어떤지로 평가하였다. 평가 기준은 이하와 같다.
- [0150] ○: 불규칙한 변동이 없고, 꼬임 등이 없음.
- [0151] △: 불규칙한 변동, 꼬임 등이 약간 있음.
- [0152] ×: 불규칙한 변동, 꼬임 등이 있음.
- [0153] (11) 소성 후의 라인 형상
- [0154] 소성 후의 라인 형상은, 소성까지 종료된 패턴을 현미경으로 관측하여 라인에 불규칙한 변동이 없고, 꼬임 등이 없는지 어떤지로 평가하였다. 평가 기준은 이하와 같다.
- [0155] ○: 불규칙한 변동이 없고, 꼬임 등이 없음.
- [0156] △: 불규칙한 변동, 꼬임 등이 약간 있음.
- [0157] ×: 불규칙한 변동, 꼬임 등이 있음.
- [0158] (12) 밀착성
- [0159] 밀착성은 셀로판 접착 테이프에 의한 박리를 행하고, 패턴의 박리가 없는지 어떤지로 평가하였다. 평가 기준은 이하와 같다.
- [0160] ○: 패턴의 박리가 없음.
- [0161] △: 패턴의 박리가 약간 있음.
- [0162] ×: 패턴의 박리가 자주 있음.
- [0163] (13) 비저항값의 측정
- [0164] 패턴 치수 $0.4 \text{ cm} \times 10 \text{ cm}$ 의 CAD 데이터를 이용하여 노광하는 것 이외에는, 상기 (소성 후의 라인 형상)의 평가와 동일하게 하여 시험 기판을 제조하였다. 이렇게 하여 얻어진 시험 기판에 대하여 밀리옴 하이테스터를 이용하여 소성 피막의 저항값을 측정하고, 이어서 서프코터를 이용하여 소성 피막의 막 두께를 측정하여 소성 피막의 비저항값을 산출하였다.

표 3

특성	실시에								비교예
	1	2	3	4	5	6	7	8	
(8) 레이저 간광성	○	○	○	○	○	△	△	○	x
(9) 취사 노광량[mJ/cm ²]	30	30	20	30	30	70	70	20	300
(10) 패턴 형성 후의 라인 형상	○	○	○	○	○	○	○	○	○
(11) 소성 후의 라인 형상	○	○	○	○	○	○	○	○	○
(12) 밀착성	○	○	○	○	○	○	○	○	○
(13) 비저항값 [$\times 10^8 \Omega \text{m}$]	3.2	3.3	3.4	3.5	3.5	3.4	3.2	3.5	3.5

표 3이 나타내는 결과로부터 분명한 바와 같이, 본 발명의 알칼리 현상형 은 페이스트 조성물은 광원으로써 고압 수은등을 이용한 경우에도 충분한 감도를 가지고, 고정밀한 패턴을 형성할 수 있는 것을 알았다. 또한, 극적인 고감도화에 성공하였기 때문에, 종래의 램프식 노광에 적용한 경우에는 노광 시간의 현저한 감소도 달성 가능하다. 또한, 소성 후의 라인 형상에 불규칙한 변동이 없으며 비저항값도 전극 재료로서 충분하고, 기재와의 밀착성도 양호하며, 보존 안정성이 우수한 것이었다.